

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 759**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02	(2006.01)
C08G 18/10	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)
C08K 5/29	(2006.01)
C08L 67/02	(2006.01)
C08G 18/75	(2006.01)
C08G 18/28	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2013 PCT/EP2013/056156**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2013 WO13164136**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2013 E 13714881 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2844682**

54 Título: **Uso de composiciones que contienen carbodiimida para el control del tiempo útil de empleo**

30 Prioridad:

03.05.2012 EP 12166635

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.03.2018

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln , DE**

72 Inventor/es:

**LAUFER, WILHELM y
HAAS, UWE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 660 759 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de composiciones que contienen carbodiimida para el control del tiempo útil de empleo

5 La invención se refiere al uso de composiciones que contienen carbodiimida para el control del tiempo útil de empleo en la preparación de sistemas a base de poliuretano (PU), preferentemente elastómeros de PU, adhesivos de PU, resinas moldeables de PU o espumas de PU.

10 Los poliuretanos se producen mediante reacción de poliadición o bien de policondensación de poliisocianatos con alcoholes polihidroxiados, los polioles, de manera casi cuantitativa. El enlace se realiza mediante la reacción de un grupo isocianato (-N=C=O) de una molécula con un grupo hidroxilo (-OH) de otra molécula con formación de un grupo uretano (-NH-CO-O-).

15 El desarrollo de la reacción entre el diisocianato y el poliol depende de la relación molar de los componentes. Pueden obtenerse absolutamente productos intermedios con peso molecular promedio deseado y grupos terminales deseados. Estos productos intermedios entonces pueden hacerse reaccionar (alargar su cadena) con un diol o diamina en un momento posterior, formándose entonces el poliuretano deseado o bien el híbrido poliuretano-poliurea. Los productos intermedios se designan en general como prepolímero.

20 Los polioles adecuados para la preparación de prepolímeros son además de los dioles también polialquilenglicoléteres, polieterésteres o poliésteres con grupos hidroxilo terminales (poliesterpolioles).

25 Para la preparación de poliuretanos que pueden cargarse mecánica o dinámicamente se usan preferentemente poliesterpolioles.

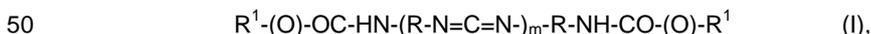
Los polieterésteres o poliésteres con grupos hidroxilo terminales, preparados mediante policondensación de dioles sencillos y ácidos carboxílicos, contienen aún ácidos carboxílicos libres. Éstos catalizan la reacción entre los grupos isocianato libres contenidos en el prepolímero y la diamina necesaria para el alargamiento de la cadena, lo que conduce a tiempos útiles de empleo cortos y la reacción se vuelve incontrolable. Además tienen éstos con frecuencia una baja estabilidad frente a la hidrólisis.

35 Las carbodiimidas que pueden obtenerse actualmente en el mercado, tal como se describen en el documento EP-A 0799843, son lentas para reaccionar para la rápida degradación de ácido en el tiempo predeterminado para la preparación de prepolímeros, o no pueden aplicarse debido a la solubilidad demasiado baja y no son económicas.

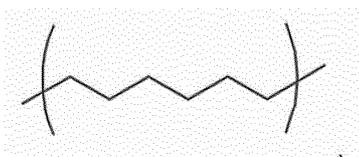
40 Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar composiciones, que fueran adecuadas para la preparación de sistemas a base de poliuretano (PU), en particular para la preparación de elastómeros de PU, adhesivos de PU o resinas moldeables de PU o espumas de PU, que fueran estables frente a la hidrólisis y pudieran prepararse de manera económica, que dispusieran de un tiempo útil de empleo manipulable, sin que se requieran a este respecto materiales que hayan de prepararse de manera cara y difícil.

Sorprendentemente pudo conseguirse este objetivo mediante el uso de determinadas composiciones que contienen carbodiimida.

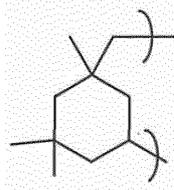
45 Por tanto, el objetivo de la presente invención es el uso de composiciones para el control del tiempo útil de empleo que contienen al menos un poliol y al menos una carbodiimida de fórmula (I)



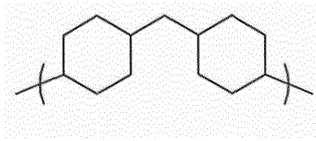
con $m = 1 - 40$,
R representa alquileo C_6-C_{18} o cicloalquileo C_6-C_{18} , preferentemente



55



o

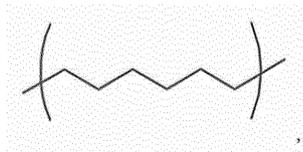


5

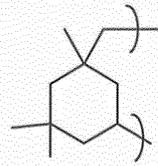
R¹ representa alquilo C₁-C₄ así como un resto $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^2$, con h = 1-3, k= 1-3, g = 5-20 y R² representa H o alquilo C₁-C₄, preferentemente CH₃, y al menos un diisocianato.

10 En otra forma de realización preferente de la invención, en el caso de la carbodiimida usada se trata de un compuesto de fórmula (I), en la que m = 10-30,

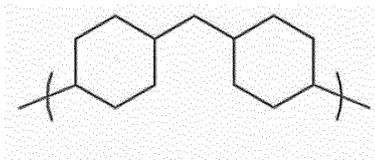
R representa alquileno C₆-C₁₈ o cicloalquileno C₆-C₁₈, preferentemente



15



o



20

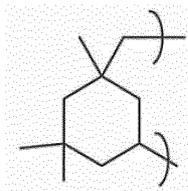
R¹ representa alquilo C₁-C₄ o un resto $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^2$, con h = 1-3, k= 1-3, g = 10-12 y R²= H o alquilo C₁-C₄, preferentemente CH₃.

25 En otra forma de realización especialmente preferente de la invención, en el caso de la carbodiimida de fórmula (I) se trata de un compuesto en el que es m = 20,

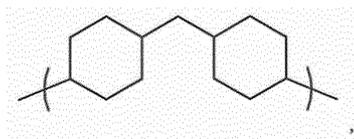
tiene R el significado de alquileno C₆-C₁₈ o cicloalquileno C₆-C₁₈, preferentemente



30



o



5

R^1 representa un resto $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^2$,
con $h = 2$, $k = 2$, $g = 10-12$ y R^2 representa CH_3 .

10 Preferentemente tiene R dentro de la carbodiimida de fórmula (I) el mismo significado.

En el caso de los compuestos de fórmula (I) se trata de sustancias habituales en el comercio que pueden obtenerse por ejemplo por la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH por ejemplo con el nombre comercial Stabaxol®, Hycasyl®.

15 Igualmente se prefieren mezclas de varias carbodiimidas de fórmula (I). En el caso de la mezcla pueden resultar en la determinación del valor promedio para m también números fraccionados.

20 En el caso de los polioles en el sentido de la invención se trata de compuestos que presentan preferentemente un peso molecular en (g/mol) de hasta 2000, preferentemente en el intervalo de 500 a 2000 y de manera especialmente preferente en el intervalo de 500 a 1000.

25 El término poliol en el sentido de la invención comprende a este respecto tanto compuestos con dos o tres grupos hidroxilo por molécula como también compuestos con más de tres grupos hidroxilo por molécula.

Los polioles preferentes son poliesterpolioles y/o polieteresterpolioles, de manera especialmente preferente poliesterpolioles.

30 Es ventajoso cuando el poliol presenta un índice de OH de hasta 200, preferentemente entre 20 y 150 y de manera especialmente preferente entre 50 y 115.

En particular son adecuados los poliesterpolioles que son los productos de reacción de distintos dioles con ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos y/o polímeros de lactonas.

35 A este respecto se prefieren ácidos dicarboxílicos aromáticos que pueden usarse para la formación de poliesterpolioles adecuados. Se prefieren especialmente en este caso ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, anhídrido ftálico así como compuestos de ácidos dicarboxílicos sustituidos con núcleo de benceno.

40 Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se prefieren aquéllos que pueden usarse para la formación de poliesterpolioles adecuados, de manera especialmente preferente ácido sebáico, ácido adipico y ácido glutárico.

Como polímeros de lactonas se prefieren aquéllos que pueden usarse para la formación de poliesterpolioles adecuados, de manera especialmente preferente policaprolactona.

45 Tanto en el caso de los ácidos dicarboxílicos como también en el caso de los polímeros de lactonas se trata de sustancias habituales en el comercio.

50 Se prefieren especialmente también aquéllos dioles que pueden usarse para la formación de poliesterpolioles adecuados, de manera muy especialmente preferente etilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, dietilenglicol y ciclohexanodimetanol.

Para ello se prefieren los productos de reacción de distintos polioles mencionados anteriormente con ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos y/o polímeros de lactonas (por ejemplo policaprolactona).

55 En el caso de los polioles usados en el sentido de la invención se trata de compuestos habituales en el comercio que pueden obtenerse por la empresa Bayer MaterialScience AG con el nombre comercial Desmophen®.

En otra forma de realización de la invención, la composición contiene adicionalmente al menos un diisocianato.

Como diisocianatos se prefieren diisocianatos aromáticos y alifáticos. Se prefieren especialmente toluen-2,4-diisocianato, toluen-2,6-diisocianato, fenilendiisocianato, 4,4-difenilmetanodiisocianato, metilen-bis(4-fenilisocianato), naftalen-1,5-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato y/o hexametilen-1,6-diisocianato, de manera muy especialmente preferente toluen-2,4-diisocianato y toluen-2,6-diisocianato.

En el caso de los diisocianatos usados en el sentido de la invención se trata de compuestos habituales en el comercio que pueden obtenerse por la empresa Bayer MaterialScience AG con el nombre comercial Desmodur®.

En otra forma de realización de la invención, la composición contiene adicionalmente al menos una diamina.

Como diaminas, que se usan para el alargamiento de cadena se prefieren 3,5-diamino-4-clorobenzoato de 2-metilpropilo, bis-(4,4'-amino-3-clorofenil)-metano, 3,5-dimetiltio-2,4-toluilendiamina, 3,5-dimetiltio-2,4-toluilendiamina, 3,5-dietil-2,4-toluilendiamina, 3,5-dietil-2,6-toluilendiamina, 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) y bis(4-aminobenzoato) de 1,3-propanodiol.

En el caso de las diaminas usadas en el sentido de la invención para el alargamiento de la cadena se trata de compuestos habituales en el comercio, que pueden obtenerse por la empresa Rheinchemie Rheinau GmbH con el nombre comercial Addolink®.

La relación de carbodiimida con respecto a polioliol asciende preferentemente a 0,1-5, de manera especialmente preferente a 1-3 partes en peso por 100 partes en peso de polioliol.

La relación de diisocianato con respecto a polioliol asciende preferentemente a de 20 a 50 con respecto a 100 partes en peso, de manera especialmente preferente a de 30 con respecto a 100 partes en peso.

En los casos en los que la composición contiene además del polioliol y la carbodiimida así como el diisocianato adicionalmente al menos una diamina, la cantidad de diamina asciende a del 5-30 % en peso, con respecto a la composición.

Es objetivo de la presente invención además la preparación de la composición de acuerdo con la invención, según lo cual se dispone el polioliol y se introduce mediante agitación la carbodiimida según la fórmula (I) o una mezcla de carbodiimidias según la fórmula (I).

En los casos en los que la mezcla de acuerdo con la invención contenga adicionalmente aún el diisocianato, se introduce mediante agitación éste en la composición de polioliol y al menos una carbodiimida según la fórmula (I) a temperaturas entre 80 y 130 °C.

En los casos en los que la mezcla de acuerdo con la invención contenga además del diisocianato adicionalmente aún una diamina se introduce mediante agitación ésta en la composición de polioliol y al menos una carbodiimida según la fórmula (I) y diisocianato a temperaturas en el intervalo de 40 a 130 °C.

El uso de las composiciones descritas anteriormente se realiza preferentemente en elastómeros de PU, adhesivos o resinas moldeables para el control del tiempo útil de empleo y/o como protección frente a la degradación hidrolítica.

El contexto de la invención comprende todas las definiciones de restos, índices, parámetros y explicaciones citados anteriormente y expuestos a continuación generales o mencionados en intervalos de preferencia entre sí, o sea también entre los respectivos intervalos e intervalos de preferencia en cualquier combinación.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación de la invención, sin actuar de manera limitativa a este respecto.

Ejemplos de realización

En los ejemplos siguientes se usaron las siguientes sustancias:

Desmophen® 2000MM, un poliesterpolioliol lineal con un índice de OH de 56 mg de KOH/g y un índice de acidez de 0,83 mg de KOH/g, de la empresa Bayer MaterialScience AG.

Una carbodiimida de fórmula (I) con un valor promedio de m de 20, $R^1 = -(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^2$ en la que es $R^2 =$ metilo, $h = 2$, $k = 2$ y $g = 10-12$.

Stabaxol®P200, una carbodiimida aromática polimérica a base de tetrametilxiloldiisocianato de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH.

Stabaxol® I, una carbodiimida monomérica a base de 2,6-diisopropilfenilisocianato de la empresa Rhein ChemieRheinau GmbH.

Desmodur® T100, un 2,4-tolulendiisocianato de la empresa Bayer Material Science.

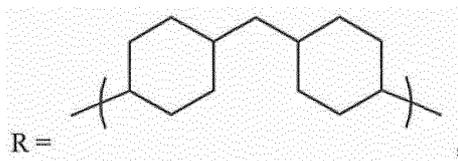
Addolink® 1604, un 3,5-diamino-4-clorobenzoato de 2-metilpropilo de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH como componente de diamina.

Carbodilite® HMV-8 CA: una carbodiimida alifática polimérica de la empresa Nisshinbo Industries, INC.

Se prepararon las siguientes mezclas tal como sigue,

Mezcla A (comparación): se fundieron 100 g de Desmophen® 2000MZ a 100 °C.

Mezcla B (de acuerdo con la invención): se fundieron 100 g de Desmophen® 2000MZ a 100 °C y se mezclaron con 0,6 g de la carbodiimida de fórmula (I) con un valor promedio de m de 20, $R^1 = -(CH_2)_l-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^2$ en el que es $R^2 =$ metilo,



$h = 2, k = 2$ y $g = 10-12$.

Mezcla C (comparación): se fundieron 100 g de Desmophen® 2000MM a 100 °C y se mezclaron con 0,6 g de carbodiimida monomérica a base de 2,6-diisopropilfenilisocianato.

Mezcla D (comparación):

Se mezclaron 100 g de Desmophen® 2000MM con 0,6 g de Carbodilite® HMV-8 CA y se almacenaron durante 24 h a 30 °C. Las dos sustancias no pueden mezclarse. Con ello no pudo usarse esta mezcla para otros ensayos.

Todas las indicaciones son en partes en peso, siempre que no se presente lo contrario.

Tabla 1:

Proporciones/n.º de mezcla	Mezcla A	Mezcla B	Mezcla C	Desmodur® T100	Addolink 1604
I (V)	100			21	16,16
II (erf)		100		21	16,16
III (V)			100	21	16,16
V = ejemplo de comparación, erf = de acuerdo con la invención					

Las mezclas A a C se hicieron reaccionar a temperaturas de 80 °C con las cantidades indicadas en la tabla 2 de Desmodur® T 100, hasta obtener un contenido de isocianato del 5 % y a continuación se llevan a reacción con el agente de alargamiento de la cadena Addolink® 1604 con la cantidad indicada en la tabla 2. De la mezcla aún líquida, que gelifica tras pocos minutos, que reacciona para dar un elastómero sólido se determina el tiempo útil de empleo. El tiempo útil de empleo es el tiempo entre el mezclado de una sustancia de varios componentes y el final de la procesabilidad. Los valores determinados están representados en la tabla 3.

Tabla 2:

Mezcla	Periodo de aplicación en segundos
I	240
II	420
III	340

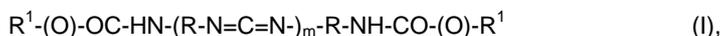
Interpretación de los resultados de ensayo:

Del valor para la mezcla II es claramente evidente que la mezcla con la carbodiimida de acuerdo con la invención de fórmula (I) con un valor promedio de m de 20, $R^1 = -(CH_2)_l-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^2$ en el que es $R^2 =$ metilo, $l = 2, k = 2$ y $g = 10-12$, conduce a un tiempo útil de empleo claramente alargado y con ello a una procesabilidad mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Uso de composiciones que contienen

- 5 - al menos un poliol y
- al menos una carbodiimida de fórmula (I)



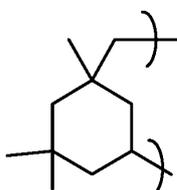
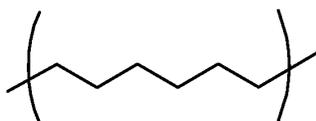
10 con $m = 1 - 40$,
en la que R representa alquileno C_6-C_{18} o cicloalquileno C_6-C_{18} ,
y R^1 representa alquilo C_1-C_4 así como $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^2$, en donde $h = 1-3$, $k = 1-3$, $g = 5-20$ y en donde R^2 representa H o alquilo C_1-C_4 y al menos un diisocianato para el control del tiempo útil de empleo.

15 2. Uso de composiciones según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la carbodiimida de fórmula (I) es $m = 10-30$,

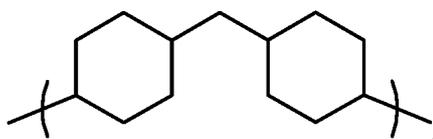
R representa alquileno C_6-C_{18} o cicloalquileno C_6-C_{18} ,
20 R^1 representa alquilo C_1-C_4 o un resto $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^2$,
con $h = 1-3$, $k = 1-3$, $g = 10-12$ y en donde R^2 representa H o alquilo C_1-C_4 .

3. Uso de composiciones según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** en el caso de las carbodiimidias se trata de mezclas de varias carbodiimidias de fórmula (I).

25 4. Uso de composiciones según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** R tiene en las carbodiimidias de fórmula (I) el significado de



30 o



35 R^1 representa un resto $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^2$,
con $h = 1-3$, preferentemente 2, $k = 1-3$, preferentemente 2 y $g = 5-20$, preferentemente 10 - 12 y R^2 representa H o alquilo C_1-C_4 , preferentemente CH_3 .

40 5. Uso de composiciones según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** en el caso del poliol se trata de poliesterpolioles y/o polieteresterpolioles.

45 6. Uso de composiciones según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** contienen como diisocianato toluen-2,4-diisocianato, toluen-2,6-diisocianato, fenilendiisocianato, 4,4-difenilmetanodiisocianato, metilen-bis(4-fenilisocianato), naftalen-1,5-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato y/o hexametilen-1,6-diisocianato, preferentemente toluen-2,4-diisocianato y toluen-2,6-diisocianato.

7. Uso de composiciones según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** contienen al menos un catalizador.

50 8. Uso de composiciones según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** contienen adicionalmente al menos una diamina.