

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 411**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

C07C 267/00 (2006.01)

C07C 271/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2015 PCT/US2015/015616**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15123416**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2015 E 15706627 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3105275**

54 Título: **Método de preparación de un polímero de policarbodiimida y polímero de policarbodiimida preparado mediante el mismo**

30 Prioridad:

14.02.2014 US 201461940049 P

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

10.07.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**WILLIAMS-HARRY, MICHELE y
KUMAR, RAJESH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 719 411 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

Método de preparación de un polímero de policarbodiimida y polímero de policarbodiimida preparado mediante el mismo.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere de manera general a un método de producción de un polímero de policarbodiimida y, más específicamente, a un método de producción de un polímero de policarbodiimida que tiene una baja variación de la distribución de distribución de peso molecular y que da como resultado menos subproductos.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 En la técnica se conocen de manera general policarbodiimidas y composiciones que incluyen policarbodiimidas. Las policarbodiimidas incluyen unidades de estructuración de repetición representadas por $-(N=C=N)_n-$, en las que el subíndice n designa el número de veces que se repite esta unidad estructural en las policarbodiimidas.

- 15 En la técnica también se conocen métodos de producción de policarbodiimidas. En métodos convencionales de producción de policarbodiimidas, se polimeriza un diisocianato orgánico, tal como un diisocianato aromático, en presencia de un catalizador de carbodiimidización. Generalmente, el diisocianato orgánico se polimeriza en presencia del catalizador de carbodiimidización mientras está dispuesto en un disolvente de tal manera que la policarbodiimida se produce en disolución.

- 20 Sin embargo, en métodos convencionales de producción de policarbodiimidas en disolución, las policarbodiimidas precipitan y/o gelifican en el disolvente una vez que las policarbodiimidas alcanzan un determinado peso molecular, que es normalmente de desde 1.000 hasta 3.000. Una vez que las policarbodiimidas precipitan y/o gelifican en el disolvente, generalmente se detiene la polimerización de tal manera que el peso molecular de la policarbodiimida no aumenta. Como tal, las policarbodiimidas producidas mediante métodos convencionales tienen un peso molecular relativamente bajo, lo cual disminuye significativamente las posibles aplicaciones en las que pueden usarse las policarbodiimidas a la vista de las propiedades físicas que pueden obtenerse a partir de tales policarbodiimidas.

- 25 Otros métodos convencionales alternativos se han usado para aumentar el peso molecular de policarbodiimidas. Sin embargo, estos métodos convencionales alternativos dan generalmente como resultado policarbodiimidas que tienen una alta variación de la distribución de peso molecular. Esta amplia dispersidad de policarbodiimidas producidas mediante estos métodos hace que tales policarbodiimidas no sean deseables para muchas aplicaciones, tales como recubrimientos y tintas. Además, tales policarbodiimidas preparadas mediante métodos convencionales tienen generalmente una estabilidad no deseada.

- 30 El documento EP-A-0 628 582 da a conocer la preparación de policarbodiimidas aromáticas, mientras que el documento EP-A-0 881 243 también da a conocer la preparación de carbodiimidas, pero no la carbodiimida como compuesto precursor.

El documento WO-A-2013 033186 da a conocer la producción de policarbodiimida de alto peso molecular.

Sumario de la invención y ventajas

- 35 La presente invención proporciona un método de producción de un polímero de policarbodiimida tal como se define en la reivindicación 1 y en las reivindicaciones dependientes 2 a 10. El método comprende calentar un compuesto precursor a una temperatura deseada. El método comprende además combinar el compuesto precursor, un compuesto de diisocianato y un catalizador de carbodiimidización para formar una mezcla de reacción. Finalmente, el método comprende calentar la mezcla de reacción durante un primer periodo de tiempo a una primera temperatura, haciendo reaccionar así el compuesto precursor y el compuesto de diisocianato en presencia del catalizador de carbodiimidización para producir el polímero de policarbodiimida.

- 40 El método de la presente invención produce polímeros de policarbodiimida que tienen excelentes propiedades físicas y son adecuados para diversas aplicaciones. Además, los polímeros de policarbodiimida producidos mediante el método tienen una variación deseablemente estrecha de la distribución de peso molecular, lo cual proporciona calidades y características de polímeros de policarbodiimida repetibles y reproducibles, y una excelente estabilidad.

Descripción detallada de la invención

- 50 La presente invención proporciona un método de producción de un polímero de policarbodiimida tal como se define en la reivindicación 1 y en las reivindicaciones dependientes 2 a 10, y el polímero de policarbodiimida producido mediante el mismo tal como se define en la reivindicación 11. El polímero de policarbodiimida de la presente invención tiene excelentes propiedades físicas y es adecuado para su uso en diversas aplicaciones, tal como se describe en más detalle a continuación. Por ejemplo, el polímero de policarbodiimida puede usarse en aplicaciones de fibras sintéticas, aplicaciones en automóviles, aplicaciones aeroespaciales, composiciones de recubrimiento, tintas y/o aplicaciones electrónicas. Sin embargo, debe apreciarse que el polímero de policarbodiimida no se limita a

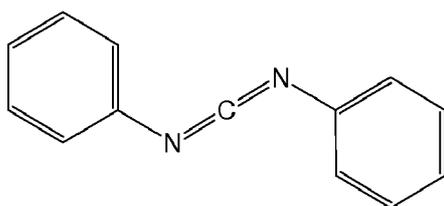
tales aplicaciones; por ejemplo, el polímero de policarbodiimida de la presente invención puede usarse en otras aplicaciones en las que se usan normalmente polímeros de altas prestaciones.

El método comprende calentar un compuesto precursor a una temperatura deseada. En diversas realizaciones, el compuesto precursor comprende un compuesto de carbodiimida, un compuesto de uretano, un compuesto de tiouretano o un compuesto de urea. El compuesto precursor puede comprender alternativamente una combinación de dos o más de estos compuestos, lo cual puede dar como resultado polímeros de policarbodiimida que tienen diferentes sustituyentes o funcionalidades. El compuesto precursor puede sintetizarse en el método o puede obtenerse o suministrarse de otro modo, por ejemplo el compuesto precursor puede ser comercial. Cuando el compuesto precursor se sintetiza en el método, el compuesto precursor se forma normalmente a partir de un compuesto inicial, y el método comprende además la etapa de preparar el compuesto precursor a partir del compuesto inicial a la temperatura deseada. En estas realizaciones, el compuesto precursor se forma generalmente a partir del compuesto inicial antes de combinar todos los componentes simultáneamente para preparar el polímero de policarbodiimida, a diferencia de métodos convencionales. Por ejemplo, en métodos convencionales, todos los componentes se combinan simultáneamente, en vez de formar por separado un compuesto precursor a partir de un compuesto inicial. Esto da como resultado la producción de muchos subproductos no deseados y la dificultad de controlar la distribución de peso molecular del polímero de policarbodiimida convencional. Sin embargo, en el presente método, cuando en primer lugar se forma el compuesto precursor a partir del compuesto inicial, se minimiza la producción de subproductos no deseados y se obtiene un aumento del control con respecto a la distribución de peso molecular del polímero de policarbodiimida.

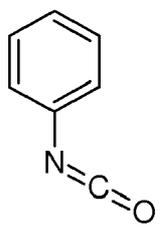
Por ejemplo, el compuesto precursor comprende normalmente un dímero de al menos el compuesto inicial. Cuando el compuesto precursor es el dímero, las subunidades del dímero se unen generalmente mediante un enlace de carbodiimida. Cada compuesto precursor tiene un único enlace de carbodiimida, con subunidades del dímero, que comprenden o están formadas a partir del compuesto inicial, unidas mediante el único enlace de carbodiimida. La formación del compuesto precursor puede monitorizarse en tiempo real mediante espectroscopía de infrarrojos u otros métodos de espectroscopía. A continuación se describen a su vez ejemplos específicos de compuestos precursores adecuados, así como ejemplos específicos de compuestos iniciales adecuados para formar los compuestos precursores.

Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el compuesto precursor comprende el compuesto de carbodiimida. En estas realizaciones, el compuesto precursor puede tener la fórmula general $R-N=C=N-R$, en la que cada R es un grupo orgánico independientemente seleccionado. Por ejemplo, R puede ser aromático, alifático, cíclico y alicíclico. Cuando el compuesto precursor comprende el compuesto de carbodiimida, generalmente sólo hay una unión de carbodiimida en el compuesto precursor. Además, en estas realizaciones, el compuesto precursor es de naturaleza monomérica, en contraposición a ser un compuesto de carbodiimida oligomérico o polimérico.

Normalmente, R es un grupo aromático de tal manera que el compuesto de carbodiimida tiene dos grupos funcionales aromáticos. A continuación se reproduce una realización específica de un compuesto de carbodiimida de este tipo únicamente con fines ilustrativos:



Tal como se introdujo anteriormente, el compuesto precursor puede formarse a partir de un compuesto inicial. En realizaciones en las que el compuesto precursor comprende el compuesto de carbodiimida, y cuando el compuesto de carbodiimida está formado a partir del compuesto inicial, el compuesto inicial comprende normalmente un isocianato monofuncional. El isocianato monofuncional puede ser aromático o alifático y contiene un único grupo funcional isocianato. Un ejemplo específico de un isocianato monofuncional adecuado para los fines del compuesto inicial, es decir, adecuado para formar el compuesto precursor, es isocianato de fenilo, que se reproduce inmediatamente a continuación únicamente con fines ilustrativos:

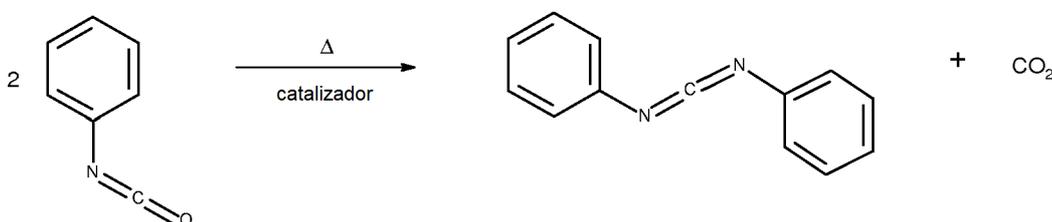


45

Pueden usarse combinaciones de diferentes tipos de isocianatos monofuncionales como compuesto inicial.

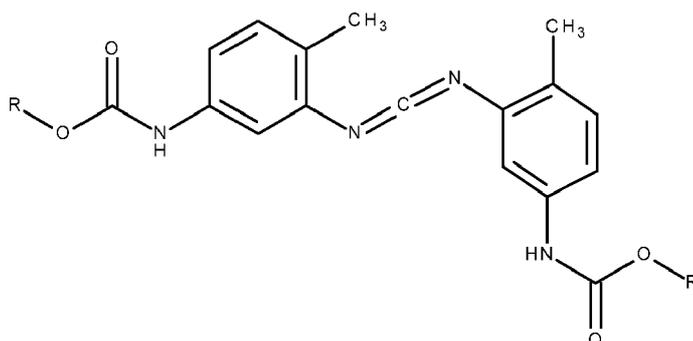
En esta realización, el compuesto inicial puede usarse para formar el compuesto precursor mediante una reacción de carbodiimidización. En particular, el compuesto inicial puede hacerse reaccionar en presencia de un catalizador de carbodiimidización. A continuación se describen en más detalle ejemplos específicos de catalizadores de carbodiimidización adecuados con referencia al método. Si se desea, también puede hacerse reaccionar el compuesto inicial en presencia de un agente estabilizante. Por ejemplo, en diversas realizaciones, el agente estabilizante comprende trifenilfosfito, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, una variación de los mismos o combinaciones de los mismos. El compuesto precursor se forma generalmente a la temperatura deseada. Como tal, cuando el compuesto precursor se prepara a partir del compuesto inicial en el método, el compuesto precursor se calienta generalmente a la temperatura deseada tras su formación.

Por ejemplo, cuando el compuesto inicial comprende el isocianato monofuncional, el compuesto precursor formado a partir del mismo se forma dimerizando eficazmente el isocianato monofuncional. Dicho de otro modo, dos isocianatos monofuncionales reaccionan para formar el compuesto de carbodiimida, formándose la unión de carbodiimida en el compuesto de carbodiimida a partir de los grupos isocianato de los dos isocianatos monofuncionales. Un esquema de reacción que ilustra la reacción para formar el compuesto precursor a partir del compuesto inicial cuando el compuesto inicial es isocianato de fenilo es el siguiente:



En otras realizaciones, el compuesto precursor comprende el compuesto de uretano. En estas realizaciones, el compuesto precursor comprende al menos uno, normalmente dos, uniones de uretano (o grupos éster de carbamato), que tienen la fórmula general RNHCO_2R , en la que cada R es un grupo orgánico independientemente seleccionado. Por ejemplo, R puede ser aromático, alifático, cíclico, alicíclico. Cuando el compuesto precursor comprende el compuesto de uretano, generalmente sólo hay una unión de carbodiimida en el compuesto precursor. Cuando el compuesto precursor comprende el compuesto de uretano, el compuesto de uretano es generalmente de naturaleza monomérica, en contraposición a ser un compuesto de uretano oligomérico o polimérico.

A continuación se reproduce una realización específica de un compuesto de uretano de este tipo únicamente con fines ilustrativos:



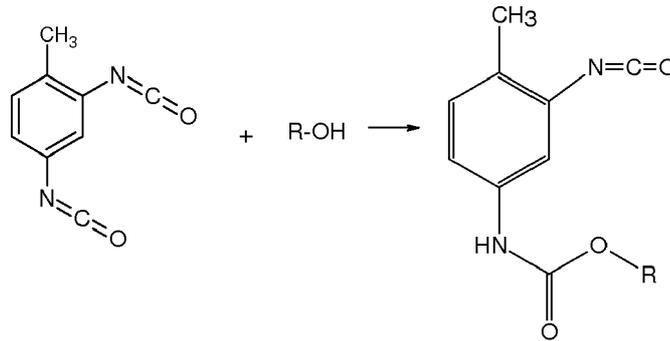
Tal como se entiende fácilmente en la técnica, el compuesto de uretano anterior es simplemente un ejemplo a modo de ejemplo, y la estructura del compuesto de uretano usado puede variar basándose en una variedad de factores, incluyendo métodos de su preparación. En la estructura anterior, cada R es un grupo orgánico independientemente seleccionado. En determinadas realizaciones, R es un grupo hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20, alternativamente desde 1 hasta 15, alternativamente desde 1 hasta 10, átomos de carbono. R es normalmente un grupo alquilo.

Tal como se introdujo anteriormente, el compuesto precursor puede formarse a partir de un compuesto inicial. En realizaciones en las que el compuesto precursor comprende el compuesto de uretano, y cuando el compuesto de uretano se forma a partir del compuesto inicial, el compuesto inicial comprende normalmente un alcohol monofuncional. El alcohol monofuncional puede ser aromático o alifático y contiene un único grupo funcional hidroxilo. Normalmente, el alcohol monofuncional es alifático y lineal o ramificado. Además, el alcohol monofuncional es normalmente un alcohol primario. En estas realizaciones, los ejemplos específicos de alcoholes monofuncionales adecuados incluyen alcoholes C_1 - C_{20} , tales como metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol, n-decanol y 2-etilhexanol. Pueden usarse combinaciones de diferentes tipos de alcoholes

monofuncionales como compuesto inicial. Cuando se usan diferentes tipos de alcoholes monofuncionales como compuesto inicial, el compuesto precursor puede no estar en forma de dímero teniendo en cuenta los diferentes grupos R asociados con diferentes tipos de alcoholes monofuncionales.

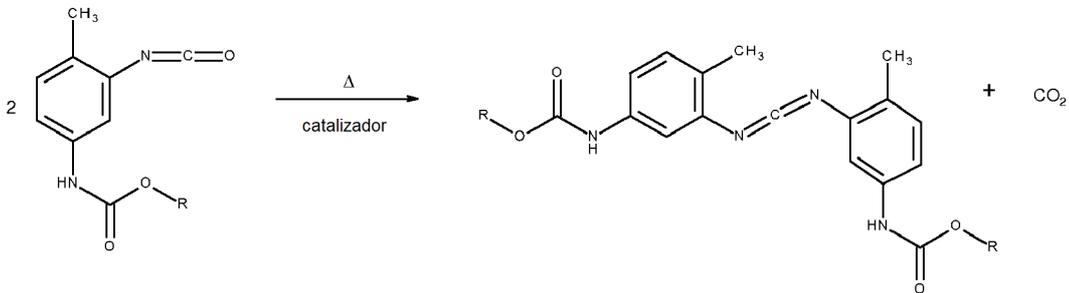
5 En esta realización, el compuesto inicial puede usarse para formar el compuesto precursor mediante una reacción en etapas. En particular, puede hacerse reaccionar el compuesto inicial con un compuesto de diisocianato para formar un compuesto intermedio. El compuesto intermedio contiene generalmente un grupo isocianato. Entonces puede dimerizarse eficazmente el compuesto intermedio para formar el compuesto precursor. A continuación se describen en más detalle ejemplos específicos de compuestos de diisocianato adecuados con referencia al método.

10 Un ejemplo específico de un compuesto de diisocianato adecuado para el método es diisocianato de tolueno (TDI). Cuando el compuesto inicial comprende el alcohol monofuncional y el compuesto intermedio se forma a partir del compuesto inicial y TDI, a continuación se ilustra un esquema de reacción a modo de ejemplo:



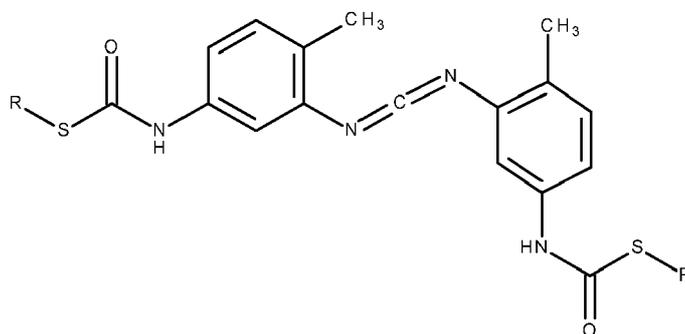
15 En esta realización, el compuesto intermedio formado a partir del compuesto inicial puede usarse para formar el compuesto precursor mediante una reacción de carbodiimidización. En particular, el compuesto intermedio puede hacerse reaccionar en presencia de un catalizador de carbodiimidización. A continuación se describen en más detalle ejemplos específicos de catalizadores de carbodiimidización adecuados con referencia al método. Si se desea, también puede hacerse reaccionar el compuesto intermedio en presencia de un agente estabilizante. En diversas realizaciones, el agente estabilizante comprende trifenilfosfito, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, una variación de los mismos o combinaciones de los mismos. El compuesto precursor se forma generalmente a la temperatura deseada. Como tal, cuando el compuesto precursor se prepara a partir del compuesto intermedio en el método, el compuesto precursor se calienta generalmente a la temperatura deseada tras su formación.

20 Por ejemplo, cuando el compuesto inicial comprende el alcohol monofuncional, el compuesto precursor formado en última instancia a partir del mismo se forma dimerizando eficazmente el compuesto intermedio formado a partir de alcohol monofuncional. Dicho de otro modo, dos compuestos intermedios reaccionan para formar el compuesto de uretano, formándose la unión de carbodiimida en el compuesto de uretano a partir de los grupos isocianato de los dos compuestos intermedios. Un esquema de reacción de muestra que ilustra la reacción para formar el compuesto precursor a partir del compuesto intermedio, cuando el compuesto intermedio se forma a partir del alcohol monofuncional y TDI, es el siguiente:



30 En otras realizaciones, el compuesto precursor comprende el compuesto de tiouretano. En estas realizaciones, el compuesto precursor comprende al menos una, normalmente dos, uniones de tiouretano, que tienen la fórmula general RNHCOSR, en la que cada R es un grupo orgánico independientemente seleccionado. Por ejemplo, R puede ser aromático, alifático, cíclico, alicíclico, etc. Cuando el compuesto precursor comprende el compuesto de tiouretano, generalmente sólo hay una unión de carbodiimida en el compuesto precursor. Cuando el compuesto precursor comprende el compuesto de tiouretano, el compuesto de tiouretano es generalmente de naturaleza monomérica, en contraposición a ser un compuesto de tiouretano oligomérico o polimérico.

A continuación se reproduce una realización específica de un compuesto de tiouretano de este tipo únicamente con fines ilustrativos:

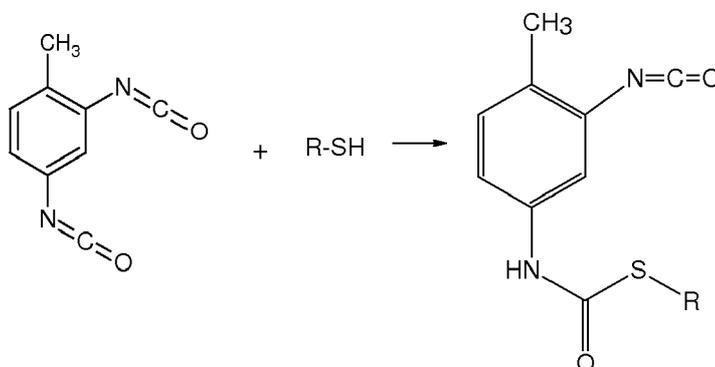


5 Tal como se entiende fácilmente en la técnica, el compuesto de tiouretano anterior es simplemente un ejemplo a modo de ejemplo, y la estructura del compuesto de tiouretano usado puede variar basándose en una variedad de factores, incluyendo métodos de su preparación. En la estructura anterior, cada R es un grupo orgánico independientemente seleccionado. En determinadas realizaciones, R es un grupo hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20, alternativamente desde 1 hasta 15, alternativamente desde 1 hasta 10, átomos de carbono. R es normalmente un grupo alquilo.

10 Tal como se introdujo anteriormente, el compuesto precursor puede formarse a partir de un compuesto inicial. En realizaciones en las que el compuesto precursor comprende el compuesto de tiouretano, y cuando el compuesto de tiouretano se forma a partir del compuesto inicial, el compuesto inicial comprende normalmente un tiol monofuncional. El alcohol monofuncional puede ser aromático o alifático y contiene un único grupo funcional sulfhidrilo. Normalmente, el tiol monofuncional es alifático y lineal o ramificado. Además, el tiol monofuncional es normalmente un tiol primario. En estas realizaciones, los ejemplos específicos de tioles monofuncionales adecuados incluyen tioles C₁-C₂₀, tales como metanotiol, etanotiol, propanotiol, butanotiol, hexanotiol, heptanotiol, octanotiol, nonanotiol, decanotiol, etc. Pueden usarse combinaciones de diferentes tipos de tioles monofuncionales como compuesto inicial. Cuando se usan diferentes tipos de tioles monofuncionales como compuesto inicial, el compuesto precursor puede no estar en forma de dímero teniendo en cuenta los diferentes grupos R asociados con diferentes tipos de tioles monofuncionales.

25 En esta realización, el compuesto inicial puede usarse para formar el compuesto precursor mediante una reacción en etapas. En particular, puede hacerse reaccionar el compuesto inicial con un compuesto de diisocianato para formar un compuesto intermedio. El compuesto intermedio contiene generalmente un grupo isocianato. Entonces puede dimerizarse eficazmente el compuesto intermedio para formar el compuesto precursor. A continuación se describen en más detalle ejemplos específicos de compuestos de diisocianato adecuados con referencia al método.

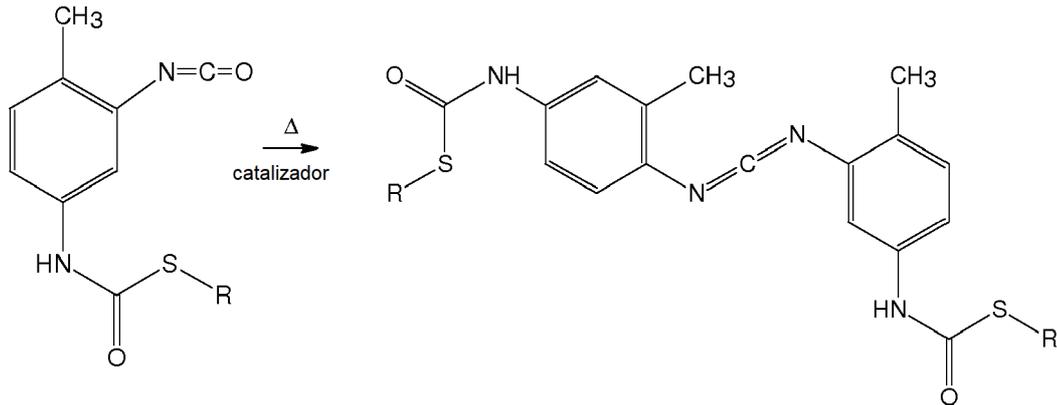
Un ejemplo específico de un compuesto de diisocianato adecuado para el método es diisocianato de tolueno (TDI). Cuando el compuesto inicial comprende el alcohol monofuncional y el compuesto intermedio se forma a partir del compuesto inicial y TDI, a continuación se ilustra un esquema de reacción a modo de ejemplo:



30 En esta realización, el compuesto intermedio formado a partir del compuesto inicial puede usarse para formar el compuesto precursor mediante una reacción de carbodiimidización. En particular, el compuesto intermedio puede hacerse reaccionar en presencia de un catalizador de carbodiimidización. A continuación se describen en más detalle ejemplos específicos de catalizadores de carbodiimidización adecuados con referencia al método. Si se desea, también puede hacerse reaccionar el compuesto intermedio en presencia de un agente estabilizante. En diversas realizaciones, el agente estabilizante comprende trifenilfosfito, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, una variación de los mismos o combinaciones de los mismos. El compuesto precursor se forma generalmente a la temperatura

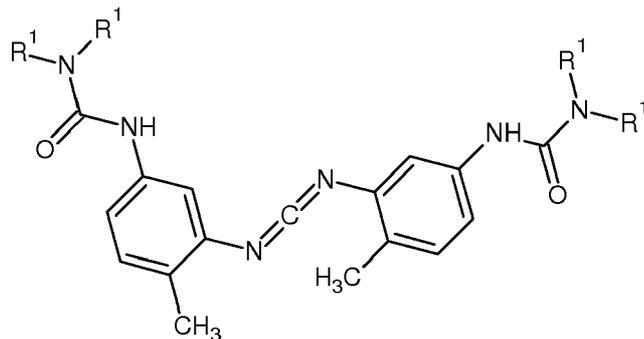
deseada. Como tal, cuando el compuesto precursor se prepara a partir del compuesto intermedio en el método, el compuesto precursor se calienta generalmente a la temperatura deseada tras su formación.

5 Por ejemplo, cuando el compuesto inicial comprende el tiol monofuncional, el compuesto precursor formado en última instancia a partir del mismo se forma dimerizando eficazmente el compuesto intermedio formado a partir del tiol monofuncional. Dicho de otro modo, dos compuestos intermedios reaccionan para formar el compuesto de tiouretano, formándose una unión de carbodiimida en el compuesto de tiouretano a partir de los grupos isocianato de los dos compuestos intermedios. Un esquema de reacción de muestra que ilustra la reacción para formar el compuesto precursor a partir del compuesto intermedio, cuando el compuesto intermedio se forma a partir del tiol monofuncional y TDI, es el siguiente:



10 En otras realizaciones, el compuesto precursor comprende el compuesto de urea. En estas realizaciones, el compuesto precursor comprende al menos una, normalmente dos, uniones de carbamida, que tienen la fórmula general $\text{CO}(\text{NR}^1\text{H})_2$, en la que cada R^1 es independientemente H o un grupo orgánico independientemente seleccionado. Por ejemplo, R puede ser aromático, alifático, cíclico y alicíclico. Cuando el compuesto precursor comprende el compuesto de urea, generalmente sólo hay una unión de carbodiimida en el compuesto precursor. Cuando el compuesto precursor comprende el compuesto de urea, el compuesto de urea es generalmente de naturaleza monomérica, en contraposición a ser un compuesto de urea oligomérico o polimérico.

A continuación se reproduce una realización específica de un compuesto de urea de este tipo únicamente con fines ilustrativos:



20 Tal como se entiende fácilmente en la técnica, el compuesto de urea anterior es simplemente un ejemplo a modo de ejemplo, y la estructura del compuesto de urea usado puede variar basándose en una variedad de factores, incluyendo métodos de su preparación. En la estructura anterior, cada R^1 es independientemente H o un grupo orgánico independientemente seleccionado. En determinadas realizaciones cuando R^1 es el grupo orgánico, R^1 es un grupo hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20, alternativamente desde 1 hasta 15, alternativamente desde 1 hasta 10, átomos de carbono.

30 Tal como se introdujo anteriormente, el compuesto precursor puede formarse a partir de un compuesto inicial. En realizaciones en las que el compuesto precursor comprende el compuesto de urea, y cuando el compuesto de urea se forma a partir del compuesto inicial, el compuesto inicial comprende normalmente un compuesto de amina. El compuesto de amina puede ser primario o secundario, es decir, el compuesto de amina puede incluir un enlace NH o dos enlaces NH. El compuesto de amina puede ser alifático, aromático o comprender diferentes tipos de compuestos de amina que son independientemente alifáticos y/o aromáticos. El compuesto de amina puede ser voluminoso o tener impedimento estérico, por ejemplo el compuesto de amina puede comprender una amina

manera simultánea. Normalmente, cuando se hace reaccionar el compuesto inicial con el compuesto de diisocianato, el compuesto de diisocianato se calienta a la temperatura deseada antes de la adición del compuesto inicial para formar el compuesto precursor.

5 Independientemente del compuesto precursor particular usado, e independientemente de si el compuesto precursor se forma a partir del compuesto inicial, el método comprende calentar el compuesto precursor a la temperatura deseada. La temperatura deseada es de desde 70 hasta 150°C. Calentar el compuesto precursor a la temperatura deseada puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente o en ausencia de un disolvente. Si se desea, los disolventes adecuados incluyen disolventes orgánicos, tales como tolueno, xileno y tetrahidrofurano. Sin embargo, en determinadas realizaciones, calentar el compuesto precursor se lleva a cabo en ausencia de cualquier disolvente
10 distinto del compuesto precursor, el catalizador de carbodiimidización y cualquier cantidad residual del compuesto inicial y/o compuesto intermedio. Normalmente, el método comprende formar el compuesto precursor a partir del compuesto inicial *in situ* a la temperatura deseada.

15 Cuando el método comprende formar el compuesto precursor a partir del compuesto inicial, el compuesto precursor se forma normalmente en una atmósfera inerte, es decir, una atmósfera sustancialmente libre de oxígeno. Puede usarse cualquier atmósfera inerte conocida en la técnica durante la etapa de calentar la mezcla de reacción. Normalmente, la atmósfera inerte comprende un gas inerte, tal como nitrógeno, argón, helio y dióxido de carbono.

El método comprende además combinar el compuesto precursor, un compuesto de diisocianato y un catalizador de carbodiimidización para formar una mezcla de reacción.

20 En diversas realizaciones, la etapa de calentar el compuesto precursor a la temperatura deseada se lleva a cabo en ausencia del compuesto de diisocianato, aunque puede usarse un compuesto de diisocianato para formar el compuesto precursor, tal como se describió anteriormente. Dicho de otro modo, cuando el método comprende preparar el compuesto precursor a partir del compuesto inicial, el compuesto precursor se forma generalmente antes de combinarse con el compuesto de diisocianato para formar el polímero de policarbodiimida. Más específicamente, en determinadas realizaciones, el compuesto de diisocianato usado para formar el compuesto precursor, si lo hay, se consume totalmente de tal manera que no hay ninguna cantidad residual del compuesto de diisocianato presente
25 junto con el compuesto precursor en el momento de su formación. En estas realizaciones, cuando también se usa el compuesto de diisocianato para formar el compuesto precursor, se usa una cantidad adicional del compuesto de diisocianato en el método y se combina con el compuesto precursor para formar el polímero de policarbodiimida.

30 En el presente método, el compuesto precursor se obtiene y se usa o se forma *in situ* antes de formar el polímero de policarbodiimida. Esto se distingue de los métodos convencionales, en los que se combinan diversos reactivos entre sí en una única etapa para formar policarbodiimidias convencionales. Por ejemplo, el presente método se distingue de métodos convencionales que pueden combinar simplemente el compuesto de diisocianato y un catalizador de carbodiimidización, opcionalmente en combinación con una agente de ocupación de sitios reactivos, tal como isocianato de fenilo. Más específicamente, en tales métodos convencionales, resulta difícil o imposible controlar la ocupación de sitios reactivos de la policarbodiimida convencional a medida que se forma, lo que a su vez hace difícil o imposible controlar la distribución de peso molecular de las policarbodiimidias convencionales formadas mediante
35 métodos convencionales. En cambio, en el presente método, el compuesto precursor ya incluye generalmente una unión de carbodiimida, y el polímero de policarbodiimida se hace crecer en esta unión de carbodiimida. Como tal, el compuesto precursor se usa en última instancia para ocupar cada sitio reactivo terminal del polímero de policarbodiimida, tal como se describe en más detalle a continuación. La ocupación de sitios reactivos con el compuesto precursor proporciona determinadas ventajas con respecto a la capacidad de controlar el peso molecular del polímero de policarbodiimida, lo cual reduce las variaciones de la distribución de peso molecular. El presente método también reduce en gran medida los subproductos no deseados asociados con métodos convencionales, tales como uniones de urea, estructuras ramificadas de guanidina y/o uretona-iminas. Esto puede confirmarse fácilmente mediante cromatografía de permeación en gel u otros métodos de espectroscopía.
40
45

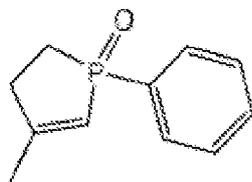
El compuesto de diisocianato incluye dos grupos funcionales isocianato y puede ser alifático, aromático o combinaciones de los mismos. Los ejemplos específicos de compuestos de diisocianato alifáticos incluyen diisocianatos de isofoforona (IPDI), diisocianatos de hexametileno (HDI), diisocianatos de dicitclohexilmetano (HMDI), diisocianatos de ciclohexilo (CHDI), diisocianatos de tetrametilxileno (TMXDI) y combinaciones de los mismos, así como cualquier isómero de estos compuestos de diisocianato alifáticos. Sin embargo, normalmente el compuesto de diisocianato comprende un compuesto de diisocianato aromático.
50

Los ejemplos específicos de compuestos de diisocianato aromáticos incluyen diisocianatos de difenilmetano (MDI), diisocianatos de difenilmetano poliméricos (pMDI), diisocianatos de tolueno (TDI), diisocianatos de naftaleno (NDI), diisocianatos de tolidina (TODI) y combinaciones de los mismos, así como cualquier isómero de estos compuestos de diisocianato aromáticos. En determinadas realizaciones, cuando el compuesto de diisocianato comprende el compuesto de diisocianato aromático, el compuesto de diisocianato tiene un grupo isocianato sustituido en orto. La sustitución en orto en el compuesto de diisocianato mejora generalmente la estabilidad del polímero de policarbodiimida formado mediante el método.
55

En determinadas realizaciones, el compuesto de diisocianato comprende diisocianato de tolueno (TDI). En estas realizaciones, el compuesto de diisocianato puede comprender cualquier isómero de diisocianato de tolueno (TDI), es decir, el compuesto de diisocianato puede comprender 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI) o 2,6-diisocianato de tolueno (2,6-TDI). Alternativamente, el compuesto de diisocianato puede comprender una combinación de estos isómeros, es decir, el compuesto de diisocianato puede comprender tanto 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI) como 2,6-diisocianato de tolueno (2,6-TDI). Un ejemplo específico de un compuesto de diisocianato comercialmente disponible adecuado para los fines de la presente invención es Lupranate® T-80, que está comercialmente disponible de BASF Corporation de Florham Park, Nueva Jersey. De manera notable, Lupranate® T-80 comprende una combinación de 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI) y 2,6-diisocianato de tolueno (2,6-TDI). En determinadas realizaciones, el compuesto de diisocianato consiste esencialmente en, alternativamente consiste en, TDI. Generalmente, el compuesto de diisocianato comprende TDI en una cantidad de desde más del 95, alternativamente más del 96, alternativamente más del 97, alternativamente más del 98, alternativamente más del 99, por ciento en peso basándose en el peso total de isocianato presente en el compuesto de diisocianato. Alternativamente, el compuesto de diisocianato puede comprender diisocianato de difenilmetano (MDI). Los isómeros adecuados del mismo incluyen 2,2'-MDI, 2,4'-MDI, 4,4'-MDI y combinaciones de los mismos. Pueden usarse combinaciones de diferentes tipos de compuestos de diisocianato, por ejemplo MDI en combinación con TDI.

El catalizador de carbodiimidización puede ser cualquier tipo de catalizador de carbodiimidización conocido por los expertos en la técnica para producir una policarbodiimida. Generalmente, el catalizador de carbodiimidización se selecciona del grupo de amidas terciarias, compuestos de metales básicos, sales metálicas de ácido carboxílico y/o compuestos organometálicos no básicos. En determinadas realizaciones, el catalizador de carbodiimidización comprende un compuesto de fósforo.

Los ejemplos específicos de compuestos de fósforo adecuados para los fines del catalizador de carbodiimidización incluyen óxidos de fosfoleno tales como óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-fenil-2-fosfoleno, 1-óxido de 3-metil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-etil-2-fosfoleno, 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno e isómeros de 3-fosfoleno de los mismos. Un óxido de fosfoleno particularmente adecuado es óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno. Únicamente con fines ilustrativos, se representa óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno mediante la siguiente estructura:



Los ejemplos adicionales de compuestos de fósforo adecuados para los fines del catalizador de carbodiimidización incluyen, pero no se limitan a, fosfatos, diaza y oxaza-fosfolenos y fosforinanos. Los ejemplos específicos de tales compuestos de fósforo incluyen ésteres de fosfato y otros fosfatos tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de trioleilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixileno, fosfato de cresil-difenilo, fosfato de xilenil-difenilo y fosfato de 2-etilhexildifenilo; fosfatos ácidos tales como fosfato ácido de metilo, fosfato ácido de etilo, fosfato ácido de isopropilo, fosfato ácido de butilo, fosfato ácido de 2-etilhexilo, fosfato ácido de isodecilo, fosfato ácido de laurilo, fosfato ácido de isotridecilo, fosfato ácido de miristilo, fosfato ácido de isoestearilo y fosfato ácido de oleilo; fosfitos terciarios tales como fosfito de trifenilo, fosfito de tri(p-cresilo), fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de triisooctilo, fosfito de difenilisodecilo, fosfito de fenildiisodecilo, fosfito de triisodecilo, fosfito de triestearilo y fosfito de trioleilo; fosfitos secundarios tales como hidrogenofosfito de di-2-etilhexilo, hidrogenofosfito de dilaurilo e hidrogenofosfito de dioleilo; y óxidos de fosfina, tales como óxido de trietilfosfina, óxido de tributilfosfina, óxido de trifenilfosfina, óxido de tris(clorometil)fosfina y óxido de tri(clorometil)fosfina. En la patente estadounidense n.º 3.056.835 se describen catalizadores de carbodiimidización que comprenden ésteres de fosfato y métodos para su preparación.

Aún ejemplos adicionales del catalizador de carbodiimidización incluyen óxido de 1-fenil-3-metil-fosfoleno, óxido de 1-bencil-3-metil-fosfoleno, óxido de 1-etil-3-metil-fosfoleno, dicloruro de -fenil-3-metil-fosfoleno, dicloruro de 1-bencil-3-metil-fosfoleno, dicloruro de 1-etil-3-metil-fosfoleno, sulfuro de 1-fenil-3-metil-fosfoleno, sulfuro de 1-fenil-3-metil-fosfoleno, sulfuro de 1-bencil-3-metil-fosfoleno, sulfuro de 1-etil-3-metil-fosfoleno, óxido de 1-fenil-1-fenilimino-3-metil-fosfoleno, óxido de 1-bencil-1-fenilimino-3-metil-fosfoleno, óxido de 1-etil-1-fenilimino-3-metil-fosfoleno, 1-fenil-fosfolidina, 1-bencil-fosfolidina, 1-etil-fosfolidina y óxido de 1-fenil-3-metil-fosfoleno.

El catalizador de carbodiimidización puede comprender alternativamente diaza y oxaza-fosfolenos y fosforinanos. En la patente estadounidense n.º 3.522.303 se describen diaza y oxaza-fosfolenos y fosforinanos y métodos para su preparación. Los diaza y oxaza-fosfolenos y fosforinanos específicos incluyen 2-etil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-clorometil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-triclorometil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-fenil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-fenil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosforinano; 2-óxido de 2-bencil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-alil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-bromometil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-óxido de 2-ciclohexil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano; 2-

óxido de 2-ciclohexil-1,3-dimetil-1,3,2-diafosfolano; 2-óxido de 2-(2-etoxietil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano); y 2-óxido de 2-naftil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolano, fosfato de trietilo y hexametil-fosforamida.

El catalizador de carbodiimidización puede comprender una triaril-arsina. En la patente estadounidense n.º 3.404.198 se describen triaril-arsinas y métodos para su preparación. Los ejemplos específicos de triaril-arsinas incluyen trifenilarsina, tris(p-tolil)arsina, tris(p-metoxifenil)arsina, tris(p-etoxifenil)arsina, tris(p-clorofenil)arsina, tris(p-fluorofenil)arsina, tris(2,5-xilil)arsina, tris(p-cianofenil)arsina, tris(1-naftil)arsina, tris(p-metilmercaptofenil)arsina, tris(p-bifenilil)arsina, p-clorofenil-bis(p-tolil)arsina y fenil(p-clorofenil)(p-bromofenil)arsina. En la patente estadounidense n.º 4.143.063 se describen compuestos de arsina adicionales. Los ejemplos específicos de tales compuestos de arsina incluyen óxido de trifenilarsina, óxido de trietilarsina y óxido de arsina unido a polímero.

Además, el catalizador de carbodiimidización puede comprender derivados metálicos de acetilacetona. En la patente estadounidense n.º 3.152.131 se describen derivados metálicos de acetilacetona y métodos. Los ejemplos específicos de derivados metálicos de acetilacetona incluyen derivados metálicos de acetilacetona tales como los derivados de berilio, aluminio, circonio, cromo y hierro.

Los ejemplos adicionales del catalizador de carbodiimidización incluyen complejos metálicos derivados de un elemento de transición del grupo d y ligando de formación de enlaces π seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, óxido nítrico, isocianuros de hidrocarbilo, trihidrocarbilsosfina, trihidrocarbilarisina, trihidrocarbilestilbina y sulfuro de dihidrocarbilo en los que hidrocarbilo en cada caso contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, inclusive, siempre que al menos uno de los ligandos de formación de enlaces π en el complejo sea monóxido de carbono o isocianuro de hidrocarbilo. Tales complejos metálicos y métodos para su preparación se describen en la patente estadounidense n.º 3.406.197. Los ejemplos específicos de complejos metálicos incluyen pentacarbonilo de hierro, pentacarbonilo de di-hierro, hexacarbonilo de wolframio, hexacarbonilo de molibdeno, hexacarbonilo de cromo, decacarbonilo de dimanganeso, tetracarbonilo de níquel, pentacarbonilo de rutenio y el complejo de tetracarbonilo de hierro:metilisocianuro.

El catalizador de carbodiimidización puede comprender compuestos de organoestaño. Los ejemplos específicos de compuestos de organoestaño incluyen, pero no se limitan a, dilaurato de dibutil-estaño, diacetato de dibutil-estaño, di(2-etilhexanoato) de dibutil-estaño, dilaurato de dioctil-estaño, maleato de dibutil-estaño, maleato de di(n-octil)estaño, óxido de bis(dibutilacetoxi-estaño), óxido de bis(dibutil-lauroiloxi-estaño), dibutóxido de dibutil-estaño, dimetóxido de dibutil-estaño, disalicilato de dibutil-estaño, bis(isooctilmaleato) de dibutil-estaño, bis(isopropilmaleato) de dibutil-estaño, óxido de dibutil-estaño, acetato de tributil-estaño, isopropil-succinato de tributil-estaño, linoleato de tributil-estaño, nicotinato de tributil-estaño, dilaurato de dimetil-estaño, óxido de dimetil-estaño, óxido de dioctil-estaño, óxido de bis(tributil-estaño), óxido de difenil-estaño, acetato de trifenil-estaño, acetato de tri-n-propil-estaño, laurato de tri-n-propil-estaño y óxido de bis(tri-n-propil-estaño), dilauril-mercaptida de dibutil-estaño, bis(isooctilmercaptoacetato) de dibutil-estaño, óxido de bis(trifenil-estaño), oxalato estannoso, oleato estannoso, naftenato estannoso, acetato estannoso, butirato estannoso, 2-etilhexanoato estannoso, laurato estannoso, palmitato estannoso y estearato estannoso. Los compuestos de organoestaño típicos incluyen oxalato estannoso, oleato estannoso y 2-etilhexanoato estannoso, diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, dilaurilmercaptida de dibutil-estaño, bis(isooctilmercaptoacetato) de dibutil-estaño, óxido de dibutil-estaño, óxido de bis(trifenil-estaño) y óxido de bis(tri-n-butil-estaño).

Además, el catalizador de carbodiimidización puede comprender diversos complejos orgánicos y de carbeno metálico, complejos de titanio (IV), complejos de cobre (I) y/o cobre (II).

El compuesto precursor, el compuesto de diisocianato y el catalizador de carbodiimidización pueden combinarse en cualquier orden y mediante diversos métodos. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el catalizador de carbodiimidización y el compuesto de diisocianato se añaden simplemente en un recipiente en el que está calentándose el compuesto precursor a la temperatura deseada. El catalizador de carbodiimidización y el compuesto de diisocianato pueden añadirse por separado o añadirse juntos como una mezcla. Dado que puede haber al menos algo de catalizador de carbodiimidización presente junto con el compuesto precursor, particularmente cuando el compuesto precursor se forma *in situ* en el método, puede requerirse únicamente la adición del compuesto de diisocianato para formar la mezcla de reacción. Sin embargo, aunque haya al menos algo de catalizador de carbodiimidización presente junto con el compuesto precursor, puede usarse una cantidad adicional del catalizador de carbodiimidización.

Las cantidades relativas de los componentes de la mezcla de reacción pueden variar. En determinadas realizaciones, la cantidad total del catalizador de carbodiimidización usada en la mezcla de reacción es de desde más del 0 hasta el 2, alternativamente desde el 0,0001 hasta el 1,5, alternativamente desde el 0,001 hasta el 1,0, alternativamente desde el 0,01 hasta el 0,5, alternativamente desde el 0,05 hasta el 0,25, por ciento en peso basándose en el peso total de la mezcla de reacción. La cantidad del catalizador de carbodiimidización puede variar basándose en la presencia o ausencia de diversos componentes opcionales. Para ello, los valores anteriores se refieren a la mezcla de reacción que está libre de disolvente. El compuesto precursor y el compuesto de diisocianato se usan generalmente en cantidades similares y pueden constituir el resto de la mezcla de reacción (junto con cualquier producto de reacción o productos de reacción parcial de la reacción). El agente estabilizante puede estar presente junto con el compuesto precursor, o puede añadirse una cantidad adicional del agente estabilizante junto

con el compuesto de diisocianato para formar la mezcla de reacción. Generalmente, si se usa, el agente estabilizante está presente en una cantidad similar a la del catalizador de carbodiimidización.

5 El método comprende además calentar la mezcla de reacción durante un primer periodo de tiempo a una primera temperatura, haciendo reaccionar así el compuesto precursor y el compuesto de diisocianato en presencia del catalizador de carbodiimidización para producir el polímero de policarbodiimida.

10 La primera temperatura es la misma que, o diferente de, la temperatura deseada. La temperatura deseada y la primera temperatura son cada una independientemente de desde 70 hasta 150°C. Cuando la temperatura deseada y la primera temperatura se seleccionan independientemente de este intervalo, no se necesita que la temperatura deseada y la primera temperatura tengan el mismo valor, por ejemplo la temperatura deseada puede ser de 75°C mientras que la primera temperatura es de 140°C.

15 Generalmente, el método se lleva a cabo en el mismo recipiente. Por ejemplo, cuando el método comprende formar el compuesto precursor, el compuesto precursor puede formarse en el recipiente a la temperatura deseada. Tras la formación del compuesto precursor, que puede monitorizarse mediante métodos de espectroscopía, por ejemplo espectroscopía de IR, puede disponerse el compuesto de diisocianato en el recipiente. Alternativamente, en determinadas realizaciones, tales como cuando el compuesto precursor se forma a partir del compuesto inicial cuando el compuesto inicial comprende el alcohol monofuncional, el compuesto de diisocianato puede estar ya presente junto con el compuesto precursor. En estas realizaciones, pueden usarse cantidades adicionales del compuesto de diisocianato tras la formación del compuesto precursor. De manera similar, puede usarse el catalizador de carbodiimidización para formar el compuesto precursor, y o bien cantidades residuales del catalizador de carbodiimidización pueden ser suficientes para preparar el polímero de policarbodiimida, o bien pueden usarse cantidades adicionales del catalizador de carbodiimidización. Evidentemente, el compuesto precursor puede prepararse y retirarse, purificarse, aislarse o almacenarse a partir del recipiente antes de la formación del compuesto de policarbodiimida, si se desea.

20 Para eficiencia, en determinadas realizaciones, combinar el compuesto precursor, el compuesto de diisocianato y el catalizador de carbodiimidización para formar la mezcla de reacción se lleva a cabo a la temperatura deseada. Esto permite llevar a cabo el método a una temperatura de referencia constante. Alternativamente, puede formarse la mezcla de reacción a temperatura ambiente y posteriormente calentarse hasta la primera temperatura.

25 Calentar la mezcla de reacción a la primera temperatura puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente o en ausencia de un disolvente. Si se desea, los disolventes adecuados incluyen disolventes orgánicos, tales como tolueno, xileno, tetrahidrofurano, etc. Sin embargo, en determinadas realizaciones, calentar la mezcla de reacción se lleva a cabo en ausencia de cualquier disolvente distinto del compuesto precursor, el catalizador de carbodiimidización, el compuesto de diisocianato y opcionalmente el agente estabilizante.

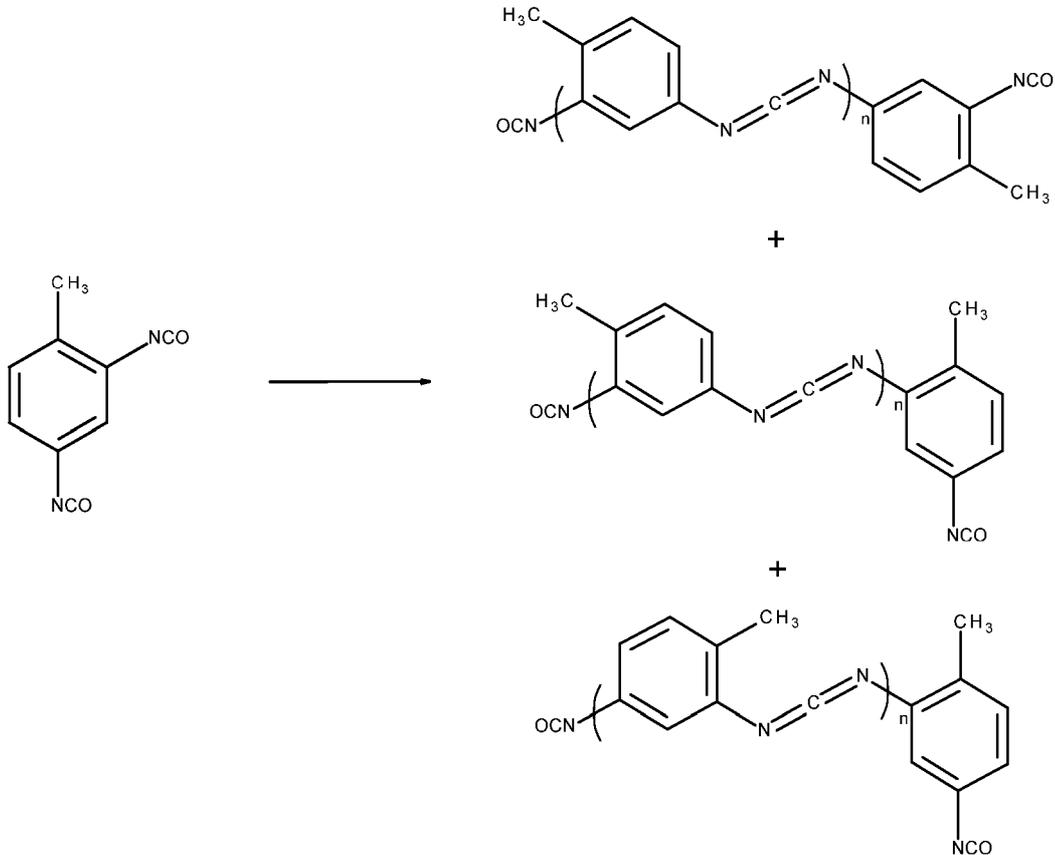
30 Tal como se introdujo anteriormente, la mezcla de reacción se calienta a la primera temperatura durante el primer periodo de tiempo. El primer periodo de tiempo durante el cual se calienta la mezcla de reacción a la primera temperatura es generalmente suficiente para que la mezcla de reacción precipite, gelifique y/o se vuelva turbia. Por ejemplo, la mezcla de reacción es normalmente un líquido transparente (es decir, ópticamente claro) que tiene un tono amarillo. Sin embargo, el primer periodo de tiempo es suficiente para que la mezcla de reacción precipite, gelifique y/o se vuelva turbia. Generalmente, la turbidez de la mezcla de reacción aumenta con el tiempo, es decir, la turbidez y el tiempo son directamente proporcionales. Dicho de otro modo, la mezcla de reacción se vuelve normalmente más turbia a medida que avanza el tiempo. La mezcla de reacción puede tener diversos grados de turbidez sin alejarse del alcance de la presente invención. De manera similar, el primer periodo de tiempo no está limitado al periodo de tiempo necesario para que la mezcla de reacción se vuelva ligeramente turbia. En vez de eso, el primer periodo de tiempo puede prolongarse más allá del periodo de tiempo necesario para que la mezcla de reacción se vuelva ligeramente turbia. Dicho de otro modo, el primer periodo de tiempo puede seleccionarse de tal manera que la mezcla de reacción se calienta a la primera temperatura incluso después de que la mezcla de reacción precipite, gelifique y/o se vuelva turbia sin alejarse del alcance de la presente invención.

35 La etapa de calentar la mezcla de reacción se lleva a cabo normalmente en una atmósfera inerte, es decir, una atmósfera sustancialmente libre de oxígeno. Puede usarse cualquier atmósfera inerte conocida en la técnica durante la etapa de calentar la mezcla de reacción. Normalmente, la atmósfera inerte comprende un gas inerte, tales como nitrógeno, argón, helio y dióxido de carbono.

40 Tal como se entiende fácilmente en la técnica, se desprende gas de dióxido de carbono durante la etapa de calentar la mezcla de reacción, lo cual está generalmente asociado con la formación del polímero de policarbodiimida. Específicamente, el dióxido de carbono es un subproducto formado cuando los grupos $-N=C=O$ presentes en el componente de isocianato reaccionan entre sí para formar uniones $-N=C=N$.

45 A continuación se expone un esquema de reacción ilustrativo de la polimerización del compuesto de diisocianato. En el siguiente esquema de reacción, el compuesto de diisocianato comprende 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI), que se hace reaccionar en presencia de un catalizador de carbodiimidización para producir diversas estructuras principales de policarbodiimida. En las estructuras principales de policarbodiimida del siguiente esquema de

reacción, n es un número entero que depende del peso molecular de la policarbodiimida particular. El compuesto precursor ocupa generalmente los grupos isocianato terminales para formar el polímero de policarbodiimida.

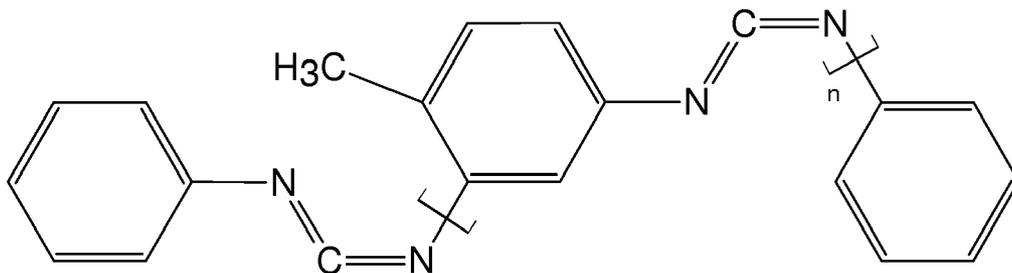


- 5 Debe apreciarse que el esquema de reacción anterior se refiere únicamente a la polimerización del compuesto de diisocianato, mientras que, en el presente método, el compuesto de diisocianato se hace reaccionar con, y en presencia del, compuesto precursor.

- 10 El primer periodo de tiempo es de desde más de 0 hasta 18, alternativamente desde más de 0 hasta 12, alternativamente desde 1 hasta 10, alternativamente desde 2 hasta 8, horas. El primer periodo de tiempo puede variar a partir de estos intervalos dependiendo de diversos factores, tales como el compuesto precursor particular usado y la primera temperatura a la que se calienta la mezcla de reacción.

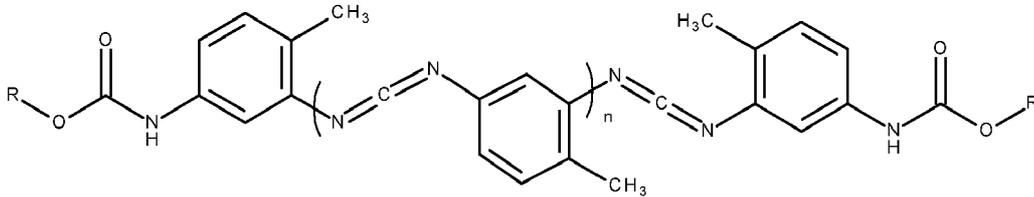
La estructura del polímero de policarbodiimida depende del compuesto precursor usado. En particular, tal como se introdujo anteriormente, el compuesto precursor ocupa generalmente los sitios reactivos del polímero de policarbodiimida. Como tal, los extremos reactivos del polímero de policarbodiimida son generalmente las subunidades del compuesto precursor, particularmente cuando el compuesto precursor es el dímero.

- 15 Por ejemplo, en una realización específica, cuando el compuesto precursor comprende el compuesto de carbodiimida (y, en este caso, un compuesto de difenilcarbodiimida), y el compuesto de diisocianato comprende TDI (y, en este caso, 2,4-TDI), la policarbodiimida puede tener la siguiente estructura, que es únicamente con fines ilustrativos:



- 20 en la que el subíndice n representa el número de unidades de repetición en el polímero de policarbodiimida. Alternativamente, en una realización específica, cuando el compuesto precursor comprende el compuesto de

uretano y el compuesto de diisocianato comprende 2,4-TDI, la policarbodiimida puede tener la siguiente estructura, que es únicamente con fines ilustrativos:



5 en la que cada R es un grupo orgánico independientemente seleccionado basándose en el alcohol particular usado para formar el compuesto precursor, y el subíndice n representa el número de unidades de repetición en el polímero de policarbodiimida.

Si se desea, el polímero de policarbodiimida resultante puede aislarse, disolverse en un disolvente e incorporarse en una composición.

10 Los ejemplos adicionales de componentes adicionales que pueden estar presentes junto con la policarbodiimida en forma de composición incluyen promotores de la adhesión, estabilizantes frente a UV, colorantes, retardantes de la llama, cargas, agentes tixotrópicos y diluyentes.

15 El polímero de policarbodiimida formado mediante el método puede usarse en varias y diversas industrias. Por ejemplo, el polímero de policarbodiimida puede usarse en aplicaciones de acondicionamiento eléctrico y electrónico. Los ejemplos de aplicaciones de acondicionamiento eléctrico y electrónico en las que puede usarse el polímero de policarbodiimida incluyen cintas para hilos y cables; aislamiento para bobinas, hilo para bobinados, transformadores y condensadores; sustratos para circuitos impresos flexibles; películas para células fotovoltaicas; y cintas sensibles a la presión y magnéticas. El polímero de policarbodiimida también puede usarse en aplicaciones de fibras sintéticas. Adicionalmente, el polímero de policarbodiimida puede usarse en la industria del automóvil y aeroespacial. Por ejemplo, el polímero de policarbodiimida puede usarse en aplicaciones bajo el capó a la vista de su excelente resistencia térmica. De manera similar, el polímero de policarbodiimida puede usarse en juntas tóricas y juntas de estanqueidad, o puede usarse en líneas de combustible. Además, el polímero de policarbodiimida puede usarse en composiciones de recubrimiento y/o tintas.

25 Debe entenderse que las reivindicaciones adjuntas no se limitan a compuestos, composiciones o métodos expresos y particulares descritos en la descripción detallada, que pueden variar entre realizaciones particulares que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Con respecto a cualquier grupo de Markush en el que se base el presente documento para describir características o aspectos particulares de diversas realizaciones, debe apreciarse que pueden obtenerse resultados diferentes, especiales y/o inesperados a partir de cada miembro del grupo de Markush respectivo independientemente de todos los demás miembros de Markush. Cada miembro de un grupo de Markush puede usarse como base de manera individual y/o en combinación y proporciona un soporte adecuado para realizaciones específicas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

30 También debe entenderse que cualquier intervalo y subintervalo usado como base en la descripción de diversas realizaciones de la presente invención de manera independiente y colectiva se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, y se entiende que describen y contemplan todos los intervalos incluyendo valores enteros y/o fraccionarios en los mismos, aunque tales valores no se escriban expresamente en el presente documento. Un experto en la técnica reconoce fácilmente que los intervalos y subintervalos indicados describen y permiten realizar de manera suficiente diversas realizaciones de la presente invención, y tales intervalos y subintervalos pueden definirse adicionalmente en mitades, tercios, cuartos relevantes y así sucesivamente. Tan sólo como un ejemplo, un intervalo "de desde 0,1 hasta 0,9" puede definirse adicionalmente como un tercio inferior, es decir, desde 0,1 hasta 0,3, un tercio central, es decir, desde 0,4 hasta 0,6, y un tercio superior, es decir, desde 0,7 hasta 0,9, que se encuentran de manera individual y colectiva dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, y se pueden usar como base de manera individual y/o colectiva y proporcionar soporte adecuado para realizaciones específicas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Además, con respecto a los términos que definen o modifican un intervalo, tales como "al menos", "más de", "menos de", "no más de" y similares, debe entenderse que tales términos incluyen subintervalos y/o un límite superior o inferior. Como otro ejemplo, un intervalo de "al menos 10" incluye inherentemente un subintervalo de desde al menos 10 hasta 35, un subintervalo de desde al menos 10 hasta 25, un subintervalo de desde 25 hasta 35, y así sucesivamente, y cada subintervalo puede usarse como base de manera individual y/o colectiva y proporciona soporte adecuado para realizaciones específicas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Finalmente, un número individual dentro de un intervalo dado a conocer puede usarse como base y proporciona soporte adecuado para realizaciones específicas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, un intervalo "de desde 1 hasta 9" incluye diversos números enteros individuales, tales como 3, así como números individuales que incluyen una coma decimal (o fracción), tales como 4,1, que pueden usarse como base y proporcionan soporte adecuado para realizaciones específicas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la invención y que no se consideren de ninguna manera como limitativos del alcance de la invención.

Ejemplos

A lo largo de los ejemplos se hace referencia a los siguientes componentes:

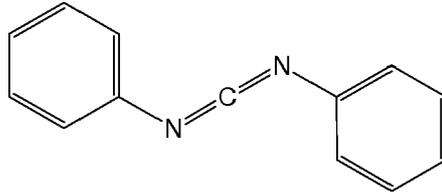
5 El compuesto de diisocianato es diisocianato de tolueno (TDI).

El compuesto inicial 1 es isocianato de fenilo; y

el compuesto inicial 2 es n-hexanol;

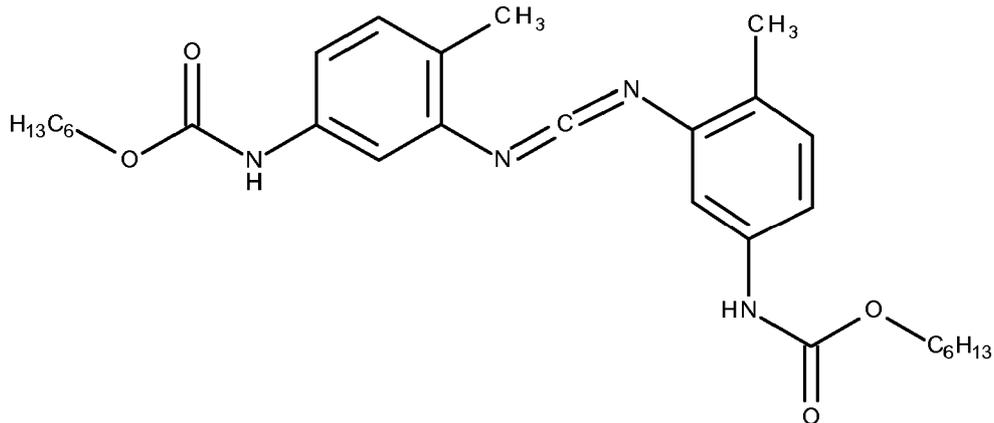
el compuesto inicial 3 es n-decanol;

el compuesto precursor 1 tiene la fórmula general:

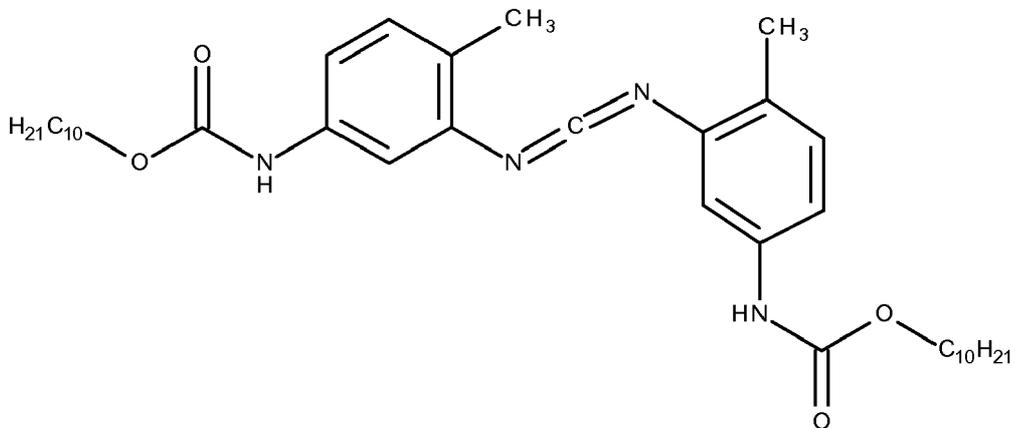


10

el compuesto precursor 2 tiene la fórmula general:



el compuesto precursor 3 tiene la fórmula general:



15 el disolvente es xileno;

el agente estabilizante es trifenilfosfito.

El catalizador de carbodiimidización es 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno.

Ejemplo 1

Se disponen 25,13 gramos del compuesto inicial 1 en un matraz de fondo redondo secado de 3 bocas, de 100 ml, bajo una corriente constante de nitrógeno. El matraz está equipado con un condensador y una barra de agitación y se aumenta la temperatura del matraz desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 106°C. Se burbujea nitrógeno en el líquido, y se disponen 0,05 gramos del catalizador de carbodiimidización y 0,05 gramos del agente estabilizante en el matraz. Se agita el contenido del matraz a 106°C durante 90 minutos para formar el compuesto precursor 1. Se disponen 24,87 gramos del compuesto de diisocianato en el matraz mientras se calienta el contenido del matraz, es decir, el compuesto precursor, a 106°C. La adición del compuesto de diisocianato da como resultado la formación de una mezcla de reacción en el matraz. Se observa burbujeo rápido en la mezcla de reacción, lo cual puede atribuirse a la formación de dióxido de carbono. El contenido del matraz tiene una temperatura de menos de 100°C debido a la adición del compuesto de diisocianato, que se usa a temperatura ambiente. Se calienta el matraz de manera continua a 106°C. Se registran análisis de GPC e IR de la mezcla de reacción cada hora durante 6 horas. Tras 4 horas, no había ningún cambio en los espectros de IR, lo que significa que la reacción se había llevado a cabo hasta completarse. Se obtiene como resultado un polímero de policarbodiimida en el producto de reacción, que es un líquido viscoso dorado.

Ejemplo 2

Se disponen 369,0 gramos del compuesto inicial 1 en un matraz de fondo redondo secado de 4 bocas, de 1 l, bajo una corriente constante de nitrógeno. El matraz está equipado con un condensador, un agitador mecánico y un termopar. Se aumenta la temperatura del contenido del matraz desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 106°C. Se burbujea nitrógeno en el líquido, y se disponen 1,5 gramos del catalizador de carbodiimidización y 1,5 gramos del agente estabilizante en el matraz. La temperatura del matraz aumenta hasta aproximadamente 112°C debido a la reacción exotérmica asociada con la formación del compuesto precursor 1 a partir del compuesto inicial 1. Se agita el contenido del matraz a 106°C durante 60 minutos para formar el compuesto precursor 1. Una medición de IR tras 60 minutos confirma que se consumen los grupos NCO del compuesto inicial 1. Se disponen 628,0 gramos del compuesto de diisocianato en el matraz mientras se calienta el contenido del matraz, es decir, el compuesto precursor, a 106°C. La adición del compuesto de diisocianato da como resultado la formación de una mezcla de reacción en el matraz. Se observa burbujeo rápido en la mezcla de reacción, lo cual puede atribuirse a la formación de dióxido de carbono. El contenido del matraz tiene una temperatura de menos de 100°C debido a la adición del compuesto de diisocianato, que se usa a temperatura ambiente. Se calienta el matraz de manera continua a 106°C. Se registran análisis de GPC e IR de la mezcla de reacción cada hora. Tras 3 horas, no había ningún cambio en los espectros de IR, lo que significa que la reacción se había llevado a cabo hasta completarse. Se obtiene como resultado un polímero de policarbodiimida en el producto de reacción, que es un líquido viscoso dorado translúcido.

Ejemplo 3

Se disponen 9,87 gramos del compuesto inicial 2 y 35,0 gramos del compuesto de diisocianato en un matraz de fondo redondo secado por llama (250 ml) equipado con una barra de agitación, termopar, condensador y burbujeador de nitrógeno. Se dispone compuesto inicial 2 en el matraz antes del compuesto de diisocianato. Tras la adición del compuesto de diisocianato, la temperatura del matraz aumentó (mediante reacción exotérmica) desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 92°C y volvió aproximadamente hasta temperatura ambiente tras 1 hora. Se analizó el contenido del matraz mediante IR tras 40 minutos y tras 3,5 horas, sin ningún cambio en los espectros de IR. Como tal, se forma compuesto precursor 2 en el matraz a partir del compuesto inicial 2 y el compuesto de diisocianato. Se disponen 37,49 g de disolvente en el matraz y se aumenta la temperatura hasta aproximadamente 90°C. Se disponen 0,19 gramos de catalizador de carbodiimidización y 0,20 gramos de agente estabilizante en el matraz para formar una mezcla de reacción. Se aumenta la temperatura de la mezcla de reacción hasta aproximadamente 106°C durante 1 hora y se deja que continúe calentándose durante 3 horas adicionales. Se obtiene como resultado un polímero de policarbodiimida en el producto de reacción.

Ejemplo 4

Se disuelven 30,56 gramos del compuesto de diisocianato en 31,15 gramos de disolvente (que se secó con MgSO₄) y se disponen en un matraz de fondo redondo secado por llama (250 ml) equipado con una barra de agitación, termopar, condensador y burbujeador de nitrógeno. Se disponen 32,38 gramos del compuesto inicial 2 en el matraz a temperatura ambiente y se agitan sin una fuente de calentamiento externa. La temperatura del matraz aumentó (mediante reacción exotérmica) desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 74°C y volvió hasta aproximadamente temperatura ambiente tras 1 hora. El contenido del matraz forma una disolución blanca viscosa opaca, que puede atribuirse a la formación del compuesto precursor 2 en el matraz. Se disponen 0,19 gramos de catalizador de carbodiimidización y 0,20 gramos de agente estabilizante en el matraz para formar una mezcla de reacción. Se aumenta la temperatura de la mezcla de reacción hasta aproximadamente 120°C con agitación durante la noche antes de enfriar hasta temperatura ambiente. Se obtiene como resultado un polímero de policarbodiimida en forma de un fluido de baja viscosidad en el producto de reacción.

Ejemplo 5

Se disuelven 55,25 gramos del compuesto de diisocianato en 31,30 gramos de disolvente (que se secó con MgSO_4) y se disponen en un matraz de fondo redondo secado por llama (250 ml) equipado con una barra de agitación, termopar, condensador y burbujeador de nitrógeno. Se disponen 32,35 gramos del compuesto inicial 2 en el matraz a temperatura ambiente y se agitan sin una fuente de calentamiento externa. La temperatura del matraz aumentó (mediante reacción exotérmica) desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 96°C y volvió hasta aproximadamente temperatura ambiente tras 1 hora. Se agitó el contenido del matraz durante la noche a temperatura ambiente, y se confirmó la formación del compuesto precursor 2 a partir del compuesto inicial 2 en el matraz mediante IR. Se calienta el matraz a 120°C y la temperatura del contenido del matraz aumenta lentamente. Cuando el contenido del matraz alcanza 105°C , se disponen 0,20 gramos del catalizador de carbodiimidización y 0,19 gramos del agente estabilizante en el matraz para formar una mezcla de reacción. Se calienta la mezcla de reacción a 120°C con agitación durante 1 hora, tras lo cual el producto de reacción tiene un ligero tono amarillo. Se calienta la mezcla de reacción a 120°C con agitación durante 7 horas adicionales, punto en el cual IR confirmaron la presencia de una cantidad nominal de NCO en la mezcla de reacción. Hay poco cambio en los espectros de IR tras 1 hora adicional de calentamiento. Se añaden 5,77 gramos adicionales del compuesto de diisocianato a la mezcla de reacción a 120°C . Tras 1 hora, casi no podía detectarse el estiramiento de NCO mediante IR. Se calienta la mezcla de reacción a 120°C durante 4 horas adicionales. Se obtiene como resultado un polímero de policarbodiimida en forma de un sólido pegajoso ligeramente amarillo.

Ejemplo 6

Se disponen 25,55 gramos del compuesto de diisocianato en un matraz de fondo redondo secado por llama (250 ml) equipado con una barra de agitación, termopar, condensador y burbujeador de nitrógeno. Se disponen lentamente 23,34 gramos del compuesto inicial 3 en el matraz a temperatura ambiente y se agitan sin una fuente de calentamiento externa. Se disponen 62,50 gramos de disolvente en el matraz inmediatamente después del compuesto inicial 3 para controlar la temperatura exotérmica en el matraz. La temperatura aumenta hasta aproximadamente 60°C y vuelve hasta temperatura ambiente. Tras aproximadamente 2 horas, se forma compuesto precursor 3 en el matraz a partir del compuesto inicial 3. Se aumenta la temperatura del matraz hasta 120°C . Se disponen 0,21 gramos de catalizador de carbodiimidización y 0,18 gramos de agente estabilizante en el matraz para formar una mezcla de reacción. Se aumenta la temperatura de la mezcla de reacción hasta aproximadamente 140°C con agitación durante 4 horas. Se disponen otros 44,49 gramos del compuesto de diisocianato en la mezcla de reacción y se calienta la mezcla de reacción durante 3 horas adicionales a 140°C . No se detecta ningún grupo NCO residual en la mezcla de reacción mediante IR. Se obtiene como resultado un polímero de policarbodiimida en el producto de reacción.

Ejemplo 7

Se disponen 31,23 gramos del compuesto inicial 1, 0,46 gramos de catalizador de carbodiimidización y 0,46 gramos de agente estabilizante a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, de 100 ml, equipado con una barra de agitación, termopar, condensador y burbujeador de nitrógeno. Se calienta gradualmente el contenido del matraz hasta aproximadamente 140°C , aunque la temperatura alcanzó aproximadamente 148°C antes de volver hasta 140°C tras 30 min. Los espectros de IR muestran un consumo casi completo de grupos NCO en el compuesto inicial 1 tras 30 minutos. Se disponen 14,25 gramos del compuesto de diisocianato en el matraz, y se calienta el contenido del matraz durante otros 30 min a 140°C . Los espectros de IR muestran un consumo casi completo de grupos NCO tras la formación de un polímero de policarbodiimida.

Ejemplo comparativo 1

Se disponen 492 gramos del compuesto de diisocianato y 1,00 gramo de agente estabilizante en un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 2 l, a temperatura ambiente. Se calienta el contenido del matraz hasta aproximadamente 74°C , momento en el cual se dispone 1,00 gramo de catalizador de carbodiimidización y compuesto inicial en el matraz con agitación. Se calienta el contenido del matraz hasta 106°C a lo largo del tiempo (aproximadamente 30 minutos desde el calentamiento inicial). Se miden espectros de IR 1 hora tras la adición del catalizador de carbodiimidización y cada hora después de eso. La mezcla de reacción se volvió gris tras la primera hora de calentamiento a 106°C . Se calienta el contenido del matraz a 106°C durante 6,5 horas, tras lo cual se enfría la mezcla de reacción durante la noche. La mezcla de reacción tiene un color ámbar. La policarbodiimida resultante tiene una distribución de peso molecular significativa y subproductos no deseados.

Ejemplo comparativo 2

El ejemplo comparativo 2 corresponde al ejemplo A de la patente estadounidense n.º 5.572.083. En particular, se disponen 9,43 gramos del compuesto de diisocianato, 9,43 gramos del compuesto inicial 1, 3,11 gramos de catalizador de carbodiimidización (al 10% en disolvente) y 27,0 gramos de acetato de amilo a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, de 100 ml. Se calienta el contenido del matraz hasta aproximadamente 140°C a lo largo de un periodo de 33 minutos, punto en el cual se deja que la reacción avance durante otros 30

minutos. Los espectros de IR muestran un consumo casi completo de grupos NCO tras la formación de un polímero de policarbodiimida, que tiene una distribución de peso molecular significativa.

5 La tabla 1 a continuación ilustra Mn, Mw y polidispersidad (PD) para cada uno de los polímeros de policarbodiimida de los ejemplos anteriores. Mn y Mw se miden generalmente mediante columnas de cromatografía de permeación en gel (GPC) calibradas mediante patrones de poliestireno. Los valores de Mn y Mw a continuación son en Dalton.

Tabla 1:

Ejemplo	Mn	Mw	PD
Ejemplo 1	220	780	3,55
Ejemplo 2	1350	8480	6,28
Ejemplo 3	870	4400	5,06
Ejemplo 5	530	4190	7,91
Ejemplo 5	640	1090	1,7
Ejemplo 6	240	2120	8,83
Ejemplo 7	1170	3940	3,37
Ejemplo comparativo 1	485	1100	2,27
Ejemplo comparativo 2	900	2280	2,53

10 La invención se ha descrito de una manera ilustrativa, y debe entenderse que se pretende que la terminología que se ha usado sea de naturaleza descriptiva en vez de limitativa. Evidentemente, muchas modificaciones y variaciones de la presente invención son posibles a la luz de las enseñanzas anteriores. La invención puede ponerse en práctica de una manera distinta de la descrita específicamente.

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de un polímero de policarbodiimida, comprendiendo dicho método que comprende las etapas de:
calentar un compuesto precursor que comprende un compuesto de carbodiimida a una temperatura deseada;
- 5 2. Método según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de preparar el compuesto precursor a partir de un compuesto inicial a la temperatura deseada en el que el compuesto inicial comprende un isocianato monofuncional, un alcohol monofuncional, un tiol monofuncional o una amina monofuncional.
- 10 3. Método según la reivindicación 2, en el que el compuesto precursor se prepara en presencia del catalizador de carbodiimidización.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de diisocianato comprende un diisocianato aromático.
- 15 5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de diisocianato tiene un grupo isocianato sustituido en orto.
- 20 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de diisocianato comprende diisocianato de tolueno.
7. Método según la reivindicación 1, en el que combinar el compuesto precursor, el compuesto de diisocianato y el catalizador de carbodiimidización para formar la mezcla de reacción se lleva a cabo a la temperatura deseada.
- 25 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de combinar un agente estabilizante con al menos el compuesto de diisocianato y el catalizador de carbodiimidización, en el que el agente estabilizante comprende opcionalmente trifenilfosfito o 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, llevado a cabo en ausencia de cualquier disolvente distinto del compuesto precursor y el compuesto de diisocianato.
- 30 10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de carbodiimidización comprende un compuesto de fosfoleno.
11. Polímero de policarbodiimida producido según el método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.