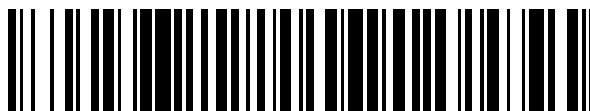


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 431**

51 Int. Cl.:

C07C 267/00 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2016** **PCT/EP2016/063601**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016** **WO16202781**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2016** **E 16728958 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019** **EP 3307709**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de carbodiimidas poliméricas con la adición de sales de cesio, carbodiimidas poliméricas y su uso**

30 Prioridad:

15.06.2015 EP 15172169

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

10.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LAUFER, WILHELM;
HERD, OLIVER y
SPERBER, ROLF

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 719 431 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

Procedimiento para la preparación de carbodiimidas poliméricas con la adición de sales de cesio, carbodiimidas poliméricas y su uso

La presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de carbodiimidas poliméricas con la adición de sales de cesio, a las carbodiimidas poliméricas preparadas a través de este procedimiento así como a su uso como agente de protección contra la hidrólisis en sistemas a base de poliuretano (PU), preferentemente TPU termoplástico, adhesivos de PU, resinas de moldeo de PU, elastómeros de PU o espumas de PU.

Las carbodiimidas han dado buen resultado en muchas aplicaciones, por ejemplo como agente de protección contra la hidrólisis para plásticos termoplásticos, polioles a base de éster, poliuretanos, triglicéridos y aceites lubricantes, etc.

La síntesis de las carbodiimidas tiene lugar de acuerdo con el estado de la técnica a partir de isocianatos, que se carbodiimidizan mediante catálisis básica o heterocíclica con escisión de CO₂. A este respecto, pueden hacerse reaccionar isocianatos mono- o polifuncionales para dar carbodiimidas monoméricas o poliméricas.

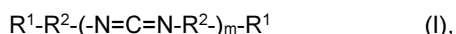
Los catalizadores usados habitualmente son compuestos alcalinos o alcalinotérreos, tales como por ejemplo alcoholatos alcalinos así como compuestos heterocíclicos que contienen fósforo, tal como se describe por ejemplo en la revista Angewandte Chemie, véase Angew. Chem. 1962, 74, 801 - 806 y Angew. Chem. 1981, 93, 855-866.

La preparación de carbodiimidas poliméricas con impedimento estérico de acuerdo con el estado de la técnica se logra solamente con ayuda de catalizadores que contienen fósforo (por ejemplo fosfolenos), véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-2803660, WO 2005/111136 o EP-A 0628541. La eliminación completa de estos catalizadores que contienen fósforo no es posible industrialmente. Dado que las carbodiimidas se emplean preferentemente en la preparación de poliuretanos, la presencia de fósforo, en sí en el intervalo de traza, es extremadamente perturbadora y, por lo tanto, ha de evitarse.

Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado que permitiera la preparación de carbodiimidas poliméricas con altos rendimientos y a través de este, además carbodiimidas poliméricas, que estuvieran libres de compuestos orgánicos de fósforo, de modo que estas puedan emplearse en la preparación y/o estabilización de sistemas de PU.

Se descubrió sorprendentemente que los objetivos mencionados anteriormente se consiguen cuando se hacen reaccionar (carbodiimidizan) carbodiimidas poliméricas mediante la reacción de compuestos que contienen grupos isocianato en presencia de al menos una sal de cesio básica a temperaturas entre 120 y 220 °C, preferentemente de 160 a 200 °C, de manera muy especialmente preferente de 180 a 200 °C.

Por lo tanto, es objetivo de la presente invención un procedimiento para la preparación de carbodiimidas poliméricas de fórmula (I)



en la que

m corresponde a un número entero de 2 a 500, preferentemente de 3 a 20, de manera muy especialmente preferente de 4 a 10,

R² = alquileo C₁-C₁₈, cicloalquileo C₅-C₁₈, arileno, alquil C₇-C₁₈-arileno y/o aralquileo C₇-C₁₈, preferentemente alquilarileno y/o aralquileo C₇-C₁₈
y

R¹ = -NCO, -NCNR², -NHCONHR⁴, -NHCONR⁴R⁵ o -NHCOOR⁶,

donde en R¹, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, son iguales o distintos y representan un resto alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₆-C₁₀ o aralquilo C₇-C₁₈ y R⁶ significa un resto poliéster o un resto poliamida o -(CH₂)_n-O-[(CH₂)_k-O]_g-R⁷,

con h = 1-3, k = 1-3, g = 0-12 y

R⁷ = H o alquilo C₁-C₄,

según lo cual se hacen reaccionar (carbodiimidizan) compuestos que contienen grupos isocianato de fórmula (II)



opcionalmente en presencia de compuestos que contienen grupos isocianato de fórmula (III)



5 en las que R^2 y R^1 tienen el significado mencionado anteriormente,

en presencia de al menos una sal de cesio básica a temperaturas entre 120 y 220 °C, preferentemente de 160 a 200 °C, de manera muy especialmente preferente de 180 a 200 °C.

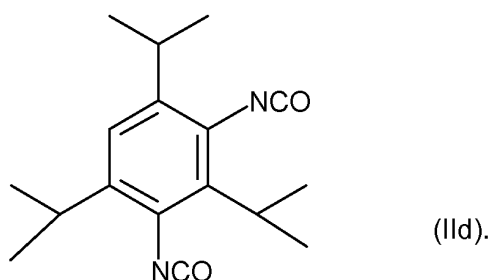
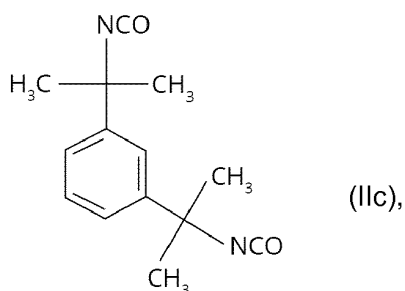
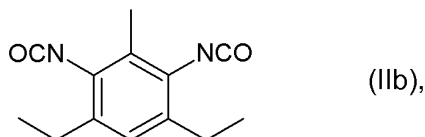
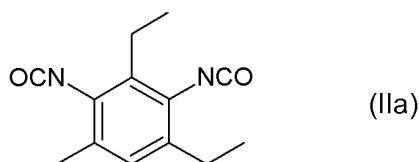
10 Como sales de cesio básicas en el sentido de la invención se emplean preferentemente carbonato de cesio y/o alcoholatos de cesio, preferentemente metilato de cesio.

Las sales de cesio básicas se emplean a este respecto preferentemente en una concentración del 0,1 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 5 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 2 al 4 % en peso.

Compuestos que contienen grupos isocianato especialmente preferidos de fórmula (II) son los compuestos mencionados a continuación, que se emplean individualmente o la combinación mencionada a continuación:

20 (IIa), (IIb), (IIc) o (IIId) solos o (IIa) y (IIb) juntos,

correspondiendo estos compuestos a las siguientes fórmulas



25 En el caso de los compuestos de fórmula (III) se trata preferentemente de di- y/o triisopropilfenilisocianato así como isopropenildimetilbencilisocianato.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención las sales de cesio básicas se

separan por filtración a continuación de la carbodiimidización y/o se separan mediante extracción por medio de un disolvente, preferentemente agua y/o alcohol.

La carbodiimidización puede llevarse a cabo tanto en sustancia como en un disolvente. Como disolventes se emplean preferentemente alquilbencenos C₇-C₂₂, aceites de parafina, polietilenglicoldimetil éter, cetonas o lactonas.

Cuando la mezcla de reacción tiene el contenido deseado de grupos NCO, de manera correspondiente a un grado de condensación medio de $m = 2$ a 500, preferentemente de 3 a 20, de manera muy especialmente preferente de 4 a 10, se detiene preferentemente la policarbodiimidización.

En una forma de realización de la presente invención se reduce para ello la temperatura de la mezcla de reacción hasta 50 - 120 °C, preferentemente 60 - 100 °C, de manera especialmente preferente hasta 80 - 90 °C y las sales de cesio básicas se separan por medio de filtración o extracción. En una variante de preparación preferida de las carbodiimididas de acuerdo con la invención se separan por destilación a continuación los compuestos que contienen grupos isocianato en exceso a temperaturas de 150 - 200 °C, preferentemente 160 - 180 °C.

En una forma de realización adicional de la presente invención se hacen reaccionar a continuación los grupos isocianato terminales libres de las carbodiimididas con aminas alifáticas y/o aromáticas, alcoholes y/o alcoxipolioxialquienalcoholes, preferentemente en un pequeño exceso de grupos -NH, -NH₂ y/o -OH, opcionalmente en presencia de un catalizador conocido por el experto, preferentemente aminas terciarias o compuestos de organoestaño, de manera especialmente preferente DBTL (dilaurato de dibutilestaño o DOTL (dilaurato de dioctilestaño). La relación de cantidades de sustancia de aminas, alcoholes y/o alcoholes de alcoxipolioxialquienos con respecto a carbodiimididas poliméricas según la fórmula (I) es preferentemente de 1,005 - 1,05 : 1, de manera especialmente preferente de 1,01 - 1,03 : 1, con respecto a los grupos N=C=O existentes.

En una forma de realización adicional de la presente invención, para interrumpir la carbodiimidización, se reduce la temperatura de la mezcla de reacción hasta 50 - 120 °C, preferentemente 60 - 100 °C, de manera especialmente preferente hasta 80 - 90 °C y opcionalmente después de la adición de un disolvente, preferentemente seleccionado del grupo de los alquilbencenos C₇-C₂₂, de manera especialmente preferente tolueno, se hacen reaccionar los grupos isocianato terminales libres de las carbodiimididas con aminas alifáticas y/o aromáticas, alcoholes y/o alcoholes de alcoxipolioxialquienos preferentemente en un pequeño exceso de grupos NH-, -NH₂ y/o -OH, opcionalmente en presencia de un catalizador de PU conocido por el experto, preferentemente aminas terciarias o compuestos de organoestaño, de manera especialmente preferente DBTL (dilaurato de dibutilestaño o DOTL (dilaurato de dioctilestaño). La relación de cantidades de sustancia de aminas, alcoholes y/o alcoholes de alcoxipolioxialquienos con respecto a las carbodiimididas poliméricas según la fórmula (I) es preferentemente de 1,005 - 1,05 : 1, de manera especialmente preferente de 1,01 - 1,03 : 1, con respecto a los grupos N=C=O existentes.

En una forma de realización adicional de la invención, la preparación de las carbodiimididas poliméricas de acuerdo con la invención según la fórmula (I) tiene lugar mediante una funcionalización de extremos parcial, preferentemente de < 50 %, preferentemente de < 40 % de los grupos NCO libres en los compuestos que contienen grupos isocianato de fórmula (I) con R¹ = -NCO con aminas primarias o secundarias o alcoholes y/o alcoholes de alcoxipolioxialquienos en los diisocianatos y posterior carbodiimidización con escisión de dióxido de carbono a temperaturas de 80 °C a 200 °C en presencia de sales de cesio y opcionalmente disolvente.

Preferentemente, las carbodiimididas de acuerdo con la invención se purifican después de su preparación. La purificación de los productos brutos puede tener lugar de manera destilativa y/o por medio de extracción con disolventes. Como disolventes adecuados para la purificación pueden emplearse preferentemente, alquilbencenos C₇-C₂₂, aceites de parafina, alcoholes, cetonas o ésteres. A este respecto se trata de disolventes comercialmente disponibles.

Un objeto de la presente invención son carbodiimididas poliméricas según la fórmula (I) que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención son estabilizadores, que contienen al menos el 90 % de carbodiimididas poliméricas según la fórmula (I), que preferentemente pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, con un porcentaje de menos de 1 ppm de compuestos orgánicos de fósforo, tales como preferentemente óxidos de fosfoleno.

En una forma de realización preferida adicional de la invención, los estabilizadores de acuerdo con la invención presentan preferentemente, como máximo, 1000 ppm, preferentemente como máximo 100 ppm y de manera especialmente preferente como máximo 10 ppm de sales de cesio.

Los estabilizadores permiten, principalmente, una excelente protección contra la hidrólisis.

Otro objetivo de la presente invención son además procedimientos para la preparación de poliuretanos (PU), preferentemente poliuretanos termoplásticos, según lo cual la reacción de los polioles, preferentemente de los

poliesterpolioles, con los isocianatos se lleva a cabo en presencia de la carbodiimida polimérica de acuerdo con la invención y/o las carbodiimidas poliméricas de acuerdo con la invención se añaden a continuación de la reacción para dar el poliuretano.

- 5 En una forma de realización preferida adicional de la invención, el procedimiento se lleva a cabo en presencia de catalizadores de PU y sustancias auxiliares y/o aditivos.

La preparación de los poliuretanos tiene lugar a este respecto preferentemente, tal como se describe en el documento WO 2005/111136 A1.

- 10 Los poliuretanos se generan mediante reacción de poliadición de poliisocianatos con alcoholes polihidroxilados, los polioles, preferentemente poliesterpolioles, de manera prácticamente cuantitativa. La unión tiene lugar mediante la reacción de un grupo isocianato ($-N=C=O$) de una molécula con un grupo hidroxilo ($-OH$) de otra molécula con la formación de un grupo uretano ($-NH-CO-O-$).

- 15 La evolución de la reacción entre diisocianato y poliol depende de la relación molar de los componentes. Etapas intermedias con un peso molecular promedio deseado y grupos terminales deseados pueden obtenerse de todas formas. Estas etapas intermedias pueden hacerse reaccionar (extenderse su cadena) entonces en un momento posterior con un diol o diamina, formándose entonces el poliuretano deseado o híbrido de poliuretano-poliurea deseado. Las etapas intermedias se denominan en general prepolímero.

Polioles adecuados para la preparación de prepolímeros son polialquilenglicol éteres, polieterésteres o poliésteres con grupos hidroxilo terminales (poliesterpolioles).

- 25 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.

- 30 El término poliol en el sentido de la invención abarca a este respecto tanto dioles como trioles, tal como también compuestos con más de tres grupos hidroxilo por molécula. El uso de trioles es especialmente preferente.

Polioles preferidos son poliesterpolioles y/o polieteresterpolioles.

- 35 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 poliesterpolioles, que son productos de reacción de distintos polioles con ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos y/o polímeros de lactonas.

- 40 En este sentido 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 de ácido ftálico así como compuestos de ácido dicarboxílico sustituidos con núcleo de benceno.

- 45 Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se prefieren aquellos que pueden usarse para la formación de poliesterpolioles adecuados, de manera especialmente preferente ácido sebáico, ácido adípico y ácido glutárico.

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

- 50 Tanto en el caso de los ácidos dicarboxílicos como en el caso de los polímeros de lactonas se trata de sustancias comercialmente disponibles.

- 55 Se prefieren especialmente también aquellos polioles que pueden usarse para la formación de poliesterpolioles adecuados, de manera muy especialmente preferente etilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, dietilenglicol y ciclohexanodimetanol.

En una forma de realización preferida adicional de la invención, en el caso de los polioles se trata de polieteresterpolioles.

- 60 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).

- 65 En el caso de los polioles empleados en el sentido de la invención se trata de compuestos comercialmente disponibles que pueden obtenerse de la empresa Bayer MaterialScience AG con el nombre comercial Baycoll® o Desmophen®.

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

En el caso de los diisocianatos empleados en el sentido de la invención se trata de compuestos comercialmente disponibles, que pueden obtenerse por ejemplo en la empresa Bayer MaterialScience AG con el nombre comercial Desmodur®.

En una forma de realización adicional de la invención, la composición contiene adicionalmente al menos una diamina y/o diol.

Como diaminas que se emplean para la extensión 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 1,3-propanodiol-bis(4-aminobenzoato).

Como dioles se prefieren butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, dietilenglicol y/o ciclohexanodimetanol.

En el caso de las diaminas o los dioles empleados en el sentido de la invención para la extensión de cadena, se trata de compuestos comercialmente disponibles, que pueden obtenerse en la empresa Rheinchemie Rheinau GmbH con el nombre comercial Addolink®.

Como catalizadores se emplean preferentemente dilauratos de dibutilestano o trietilendiamina en dipropilenglicol.

En el caso de los catalizadores empleados en el sentido de la invención se trata de compuestos comercialmente disponibles que pueden obtenerse de la empresa Rheinchemie Rheinau GmbH con el nombre comercial Addocat®.

En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, la carbodiimida polimérica de acuerdo con la invención según la fórmula (I) se emplea en una cantidad del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,5 al 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 al 1,5 % en peso con respecto a la mezcla total.

Otro objetivo de la presente invención es además el uso de la carbodiimida polimérica de acuerdo con la invención según la fórmula (I) en el procedimiento para la preparación de poliuretanos como estabilizador frente a la hidrólisis.

Los sistemas a base de poliuretano (PU) preparados de acuerdo con este procedimiento se caracterizan por una excelente estabilidad frente a la hidrólisis.

Otro objetivo de la presente invención es además el uso de las carbodiimidas poliméricas de acuerdo con la invención según la fórmula (I) para la protección contra la hidrólisis, preferentemente en poliuretanos.

El marco de la invención incluye todas las definiciones de restos, índices, parámetros y explicaciones anteriores y expuestos a continuación y mencionados en general o en intervalos preferidos entre sí, es decir, también entre los intervalos respectivos e intervalos preferidos respectivos en cualquier combinación.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención sin actuar de forma limitante.

Ejemplos de realización:

Ejemplo 1: Preparación de una carbodiimida polimérica mediante reacción del compuesto de fórmula (IIc) con carbonato de cesio (de acuerdo con la invención).

Ejemplo 2: Preparación de una carbodiimida polimérica mediante reacción del compuesto de fórmula (IIc) con metanolato de potasio 8 (comparación).

Ejemplo 3: Preparación de una carbodiimida polimérica mediante reacción del compuesto de fórmula (IIc) con carbonato de potasio (comparación).

Ejemplo 4: Preparación de una carbodiimida polimérica mediante reacción del compuesto de fórmula (IIc) con carbonato de sodio (comparación).

Ejemplo 5: Preparación de una carbodiimida polimérica mediante reacción del compuesto de fórmula (IIc) con óxido de fosfoleno (comparación).

Instrucciones de preparación generales para los Ejemplos 1 - 5:

Se pesaron 30 g del compuesto que contiene grupos isocianato de fórmula (IIc) en un matraz de tres bocas de 100 ml, que estaba equipado con termómetro interior, refrigerador de reflujo y entrada de gas protector, y a esto se añadieron, para los Ejemplos 1 a 4, 0,9 g (3 % en peso) y para el Ejemplo 5, 0,03 g (0,1 % en peso) del catalizador respectivo según la Tabla 1. En la fase de calentamiento se añadió una ligera corriente de argón a través de la fase de vapor. Al comenzar el desprendimiento de CO₂ se cortó el gas protector. Se dejó durante 3 h a 190 °C (Ejemplos 1 y 5) o durante 12 h a 190 °C (Ejemplo 2) y durante 6 h a 190 °C (Ejemplos 3 y 4) de agitación enérgica y se filtró a continuación la mezcla de reacción enfriada hasta aproximadamente 100 °C.

Tabla 1: Rendimientos de la síntesis de la carbodiimida

Ejemplo	Catalizador	T [°C]	Duración [h]	Carbodiimida	Isocianato	Productos secundarios
1	Carbonato de cesio	190	3	> 98 %	< 1,0 %	< 1,0 %
2	Metanolato de K	190	12	< 60 %	> 30 %	> 5,0 %
3	Carbonato de potasio	190	6	< 1 %	99 %	n. d.
4	Carbonato de sodio	190	6	0 %	100 %	-
5	Óxido de fosfoleno	190	3	> 95 %	< 1,0 %	> 1,0 %

Sorprendentemente, el carbonato de cesio muestra una alta actividad de catalizador para la carbodiimidización y llevó ya después de 3 horas de tiempo de reacción a rendimientos superiores al 98 % y, por ello, es claramente mejor que la síntesis a través de metanolato de K o carbonato de K o Na.

Además, el catalizador de acuerdo con la invención puede separarse de forma sencilla mediante filtración, mientras que en el caso de una catálisis por medio de un catalizador que contiene fósforo (óxido de metil-fosfoleno) debe tener lugar una destilación costosa a vacío para la separación.

Preparación de adhesivos de fusión en caliente de PU a base de éster (*hotmelts*) y su caracterización

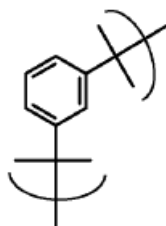
Ejemplo 6:

Se preparó un adhesivo de fusión en caliente a base de copoliéster lineal con funcionalidades hidroxilo primarias y un peso molecular medio de 3500 g/mol (Dynacoll® 7360) y este se aditivó de manera correspondiente a la siguiente Tabla:

Como carbodiimidas se empleó:

(A) 2 % en peso de carbodiimida polimérica de fórmula (I) con $m = 4 - 5$ y $R^1 = -NHCOOR^6$

siendo R^6 un resto polietilenglicol, preparado mediante la catálisis con carbonato de cesio (de acuerdo con la invención, siguiendo el Ejemplo 1, pero funcionalizado en extremo con polietilenglicol), y $R^2 =$

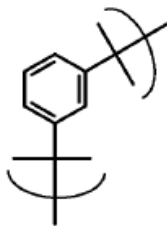


Caracterización: no es detectable ningún compuesto orgánico de fósforo (1 ppm de fósforo)

(B) 2 % en peso de carbodiimida polimérica de fórmula (I) con $m = 4 - 5$ y $R^1 = -NHCOOR^6$

siendo R^6 un resto polietilenglicol, preparado mediante la catálisis con óxido de metilfosfoleno (comparación, véase también el procedimiento del documento WO-A 2005/111136),

y $R^2 =$



Caracterización: son detectables restos de fósforo.

5 Todos los datos de cantidades son en % en peso, con respecto a la mezcla total.

El adhesivo de fusión en caliente se preparó tal como sigue:

10 En primer lugar se evacuó el copoliéster lineal con funcionalidades hidroxilo primarias durante 30 minutos, a 120 °C. A continuación tuvo lugar la adición de un 11,67 % en peso de difenilmetanodisocianato (MDI), con respecto a la formulación total, y se hizo reaccionar durante 60 minutos a 120 °C para dar el adhesivo de poliuretano.

15 A continuación se incorporaron las carbodiimidas respectivas, indicadas en la Tabla 2, en el adhesivo de fusión en caliente y se garantizó un tiempo de acción de los aditivos de 1 hora.

Los adhesivos de fusión en caliente (*hot-melt*) preparados y aditivados en un cartucho se sometieron a un envejecimiento a temperatura a 130 °C durante 48 horas. El envejecimiento a temperatura se cargó en un cartucho de aluminio (estanco a la luz y a la humedad) y se envejeció en la estufa de ventilación forzada durante 48 horas a 130 °C.

20 Después del envejecimiento se valoraron visualmente las muestras.

Los resultados de las mediciones están clasificados en la Tabla 2:

25 **Tabla 2:**

Carbodiimida	Caracterización
Ejemplo 6A (inv.)	Sin formación de espuma, sin formación de burbujas o muy poca formación de burbujas,
Ejemplo 6B (C)	formación de espuma o intensa formación de burbujas,
C = ejemplo comparativo; inv. = de acuerdo con la invención	

Conclusión:

30 Estos ensayos muestran que mediante el uso de las carbodiimida libre de fósforo de acuerdo con la invención, no aparece ningún efecto secundario perjudicial notable con respecto a la espumación. En contraposición a esto, las carbodiimidas, que se catalizaron con óxido de fosfoleno e incluían aún trazas de compuestos orgánicos de fósforo, muestran las desventajas de la formación de espuma indicadas correspondientemente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de carbodiimidas poliméricas de fórmula (I)



en la que

m corresponde a un número entero de 2 a 500, preferentemente de 3 a 20, de manera muy especialmente preferente de 4 a 10,

R^2 = alquileo C_1-C_{18} , cicloalquileo C_5-C_{18} , arileno, alquil C_7-C_{18} -arileno y/o aralquileo C_7-C_{18} , preferentemente alquilarileno y/o aralquileo C_7-C_{18}

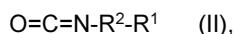
y

R^1 = -NCO, -NCNR², -NHCONHR⁴, -NHCONR⁴R⁵ o -NHCOOR⁶,

donde en R¹, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, son iguales o distintos y representan un resto alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_6-C_{10} o aralquilo C_7-C_{18} y R⁶ significa un resto poliéster o un resto poliamida o $-(CH_2)_n-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^7$,

con h = 1-3, k = 1-3, g = 0-12 y

R⁷ = H o alquilo C_1-C_4 , **caracterizado por que** se hacen reaccionar (se carbodiimidizan) compuestos que contienen grupos isocianato de fórmula (II)



opcionalmente en presencia de compuestos que contienen grupos isocianato de fórmula (III)



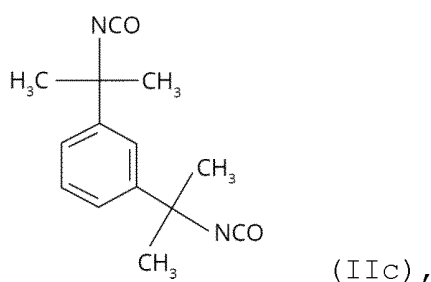
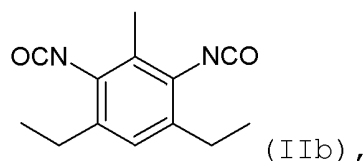
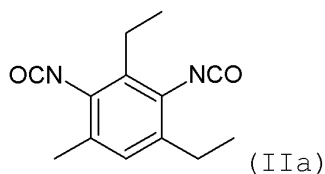
en la que R¹ y R² tienen el significado mencionado anteriormente,

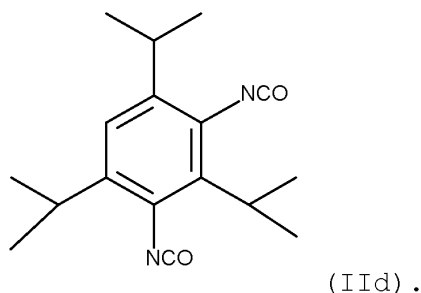
en presencia de al menos una sal de cesio básica a temperaturas entre 120 y 220 °C, preferentemente de 160 a 200 °C, de manera muy especialmente preferente de 180 a 200 °C.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** como sal de cesio básica se emplea carbonato de cesio y/o alcoholato de cesio, preferentemente metilato de cesio.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** como compuestos que contienen grupos isocianato se emplean los siguientes compuestos:

(IIa), (IIb), (IIc) o (IId) solos o (IIa) y (IIb) juntos, correspondiendo estos compuestos a las siguientes fórmulas





- 5 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** las sales de cesio básicas se emplean en una concentración del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 4 % en peso, con respecto a la mezcla total.
- 10 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** las sales de cesio básicas se separan por filtración a continuación de la carbodiimidización y/o se separan mediante extracción por medio de un disolvente, preferentemente agua y/o alcohol.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la carbodiimidización tiene lugar en un disolvente.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** como disolvente se emplean alquilbencenos C₇-C₂₂.
- 20 8. Estabilizador, que contiene al menos el 90 % de carbodiimidas poliméricas preparado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 y menos de 1 ppm de compuestos orgánicos de fósforo.
- 25 9. Procedimiento para la preparación de poliuretanos, preferentemente poliuretanos termoplásticos, **caracterizado por que** la reacción de los poliesterpolioles con los isocianatos se lleva a cabo en presencia de carbodiimidas poliméricas preparadas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 o las carbodiimidas poliméricas producidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 se añaden a continuación de la reacción.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** la carbodiimida polimérica se emplea en una cantidad del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,5 al 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 al 1,5 % en peso, con respecto a la mezcla total.
11. Uso de las carbodiimidas poliméricas preparadas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en un procedimiento para la preparación de poliuretanos.
12. Uso de las carbodiimidas poliméricas preparadas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para la protección contra la hidrólisis, preferentemente en poliuretanos.