



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 267 808**

⑮ Int. Cl.:

C08K 5/134 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/375 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **01965059 .7**

⑯ Fecha de presentación : **04.07.2001**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1303565**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2003**

⑭ Título: **Estabilizadores, particularmente para poliuretanos termoplásticos.**

⑯ Prioridad: **05.07.2000 DE 100 32 582**

⑮ Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

⑯ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

⑯ Inventor/es: **Malz, Hauke;
Flug, Thomas;
Böhme, Peter y
Kamieth, Markus**

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

⑯ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 267 808 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

Estabilizadores, particularmente para poliuretanos termoplásticos.

5 La presente invención hace referencia a estabilizadores, preferentemente estabilizadores amorfos o líquidos, que contienen por lo menos dos grupos fenólicos, unidos como radical de enlace (II) por un poliol y/o amina con peso molecular medio numérico de $100xF$ g/mol a $150xF$ g/mol, representando el término F el número de grupos fenólicos en la molécula. Para el cálculo del intervalo de pesos moleculares conforme a la invención se multiplica, acorde a la invención, por ejemplo el número de grupos fenólicos por 100 y 150. Para un número de grupos fenólicos de dos ($F=2$) se obtiene, por consiguiente, un intervalo de pesos moleculares de 200 a 300 g/mol. La invención se refiere además a plásticos, particularmente termoplásticos, particularmente poliuretanos termoplásticos, que contienen estos estabilizadores, al procedimiento de elaboración de poliuretanos termoplásticos y al empleo de los estabilizadores.

15 Los plásticos, por ejemplo los poliuretanos termoplásticos, se estabilizan con termo-estabilizadores y estabilizadores UV, para minimizar la disminución de las propiedades mecánicas y la decoloración de los productos por daño oxidativo. Son antioxidantes de uso común, que encuentran aplicación en la técnica, por ejemplo, los estabilizadores fenólicos, comercializados bajo diferentes marcas. También en la literatura se describen ya generalmente estos estabilizadores fenólicos.

20 La DE-A-21 33 374 describe estabilizadores con dos grupos fenólicos, unidos por esterificación a través de un radical polieterol. Las EP-A 332 761, DE-A 23 64 126, US 40 32 562 y JP 08092165-A describen muy generalmente estabilizadores similares a los de la DE-A 21 33 374.

25 Los estabilizadores comerciales presentan particularmente el inconveniente de que, como sólidos cristalinos, son difíciles de dosificar y, por regla general, tienen un alto punto de fusión, dificultándose una introducción uniforme durante la síntesis o procesamiento particularmente de un poliuretano termoplástico. Los estabilizadores de uso común presentan además la tendencia a migrar hacia fuera del producto y eflorescer sobre la superficie en forma de película. Esto conlleva una pérdida incontrolada de estabilizadores y un perjuicio a las propiedades ópticas del producto.

35 Una meta de la presente invención fue, por consiguiente, desarrollar estabilizadores, que se puedan incorporar de forma sencilla, controlable, homogénea y reproducible a plásticos, particularmente a poliuretanos termoplásticos. Los estabilizadores deberían estar además, particularmente en poliuretanos termoplásticos, considerablemente libres de migraciones y eflorescencias a cualquier temperatura, es decir suponen una formación de película claramente menor sobre la superficie de los poliuretanos termoplásticos. Además, deberían coordinarse de forma óptima la compatibilidad del estabilizador, particularmente con poliuretanos termoplásticos, y el efecto estabilizador, para lograr con respecto a ambas propiedades un efecto especialmente efectivo con al mismo tiempo el menor empleo posible de material.

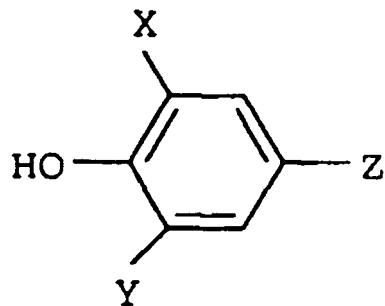
40 Este objetivo podría resolverse con los estabilizadores inicialmente descritos.

45 Mediante el peso molecular preferente de los estabilizadores de por lo menos 600 g/mol, prefiriéndose especialmente de 600 a 10000 g/mol, podría mejorarse considerablemente el comportamiento migratorio, es decir el comportamiento de fogging y comportamiento eflorescente de los estabilizadores.

Los estabilizadores contienen dos unidades estructurales. Por una parte, por lo menos dos grupos fenólicos como grupos de principios activos (I), unidos a través de un residuo que actúa como compatibilizante y amorfizante (denominado en este documento también como poliol y/o amina), por ejemplo: poliéter, poliéster, policarbonato, politioéter y/o poliéterpolitioéter. En adelante, se denominan en este documento el "poliol y/o amina", es decir el radical de enlace (II), también de forma abreviada como "poliol". El poliéter, poliéster, policarbonato, politioéter y/o poliéterpolitioéter representa el radical de enlace (II). La unión de los grupos fenólicos (I) con el radical de enlace (II) puede realizarse, por ejemplo, a través de grupos éster, grupos amida y/o grupos tioéster, preferentemente grupos éster y grupos amida, y particularmente grupos éster. En este caso presentan los radicales representados que actúan como compatibilizante y amorfizante por lo menos uno, preferentemente por lo menos dos grupos funcionales, reactivos frente a los grupos carboxílicos, por ejemplo: grupos hidroxílicos y/o grupos amina, preferentemente grupos hidroxílicos. El término "poliol" relativo al radical de enlace (II) incluye también, por consiguiente, las correspondientes aminas, particularmente diaminas. En consecuencia, la elaboración de los estabilizadores acordes a la invención puede realizarse, por ejemplo, generalmente por esterificación y/o amidación conocida de principios activos, que presenten por lo menos un grupo fenólico, así como por lo menos un grupo carboxílico, con poliéteroles, policarbonatos, poliésteroles, politioéteroles y/o poliéterpolitioéteroles, con por lo menos dos grupos libres reactivos frente a grupos carboxílicos, por ejemplo, grupos hidroxílicos y/o grupos amina.

ES 2 267 808 T3

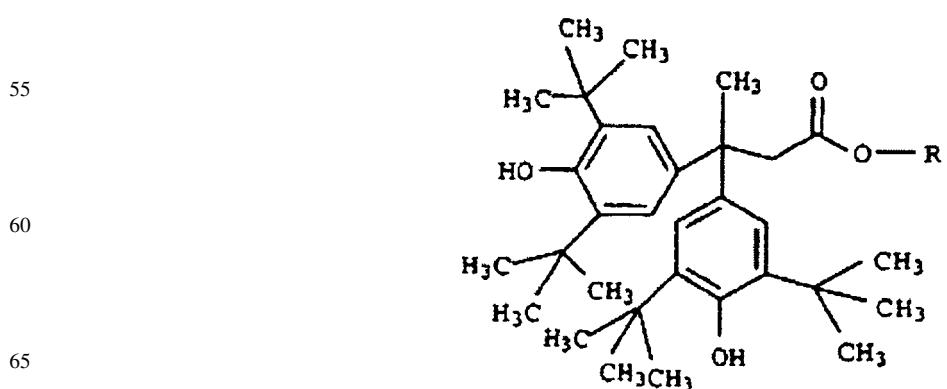
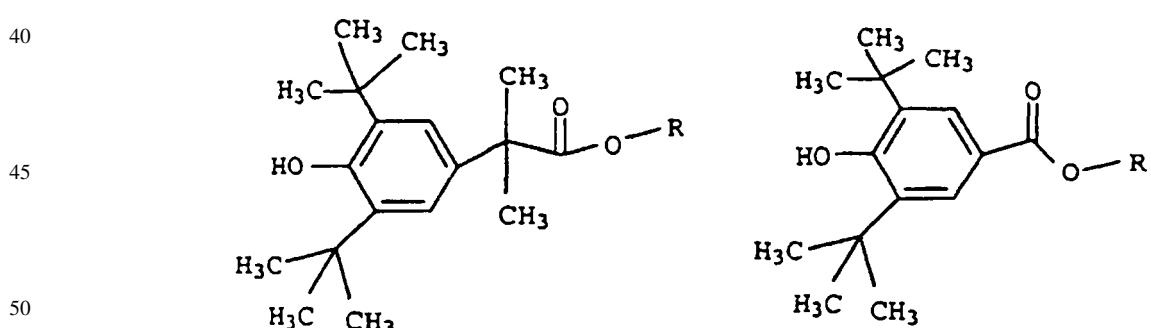
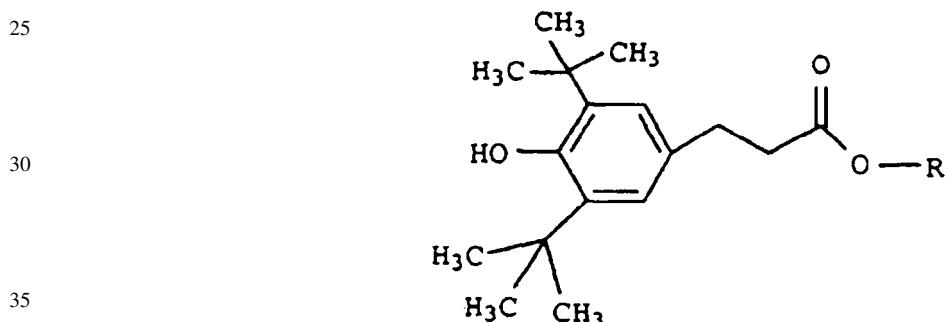
Por ejemplo, como grupos de principios activos (I) se pueden encontrar los siguientes grupos:



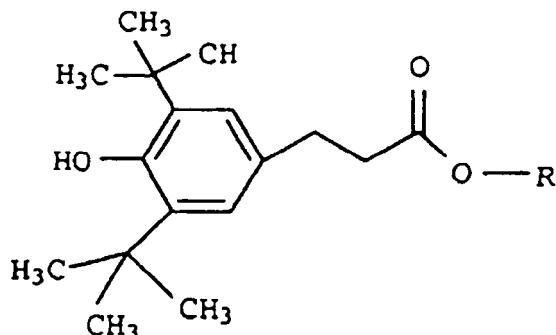
donde X, Y: independientes uno del otro, representan hidrógeno, lineales, de cadena ramificada o cílicos grupos alquílicos con de 1 a 12 átomos de carbono,

20 Z: representa por lo menos un grupo carboxílico conectado a través de un enlace covalente o un radical alquílico con el radical fenólico, por ejemplo grupo éster.

Preferentemente se emplean como grupos de salida los siguientes compuestos:



Prefiriéndose especialmente como (I) la siguiente unión:



En las Fórmulas antes representadas, R tiene preferentemente los siguientes significados: H, metil, etil y/o propil.

20 El radical (I) puede utilizarse para la unión con el radical de enlace (II) como anhídrido, cloruro de ácido, éster o ácido libre. El radical "R" y/o "Z" de las anteriores Fórmulas varía correspondientemente.

25 Estos grupos fenólicos (I) se unen, acorde a la invención, mediante un radical de enlace (II) a través del grupo carboxílico de (I). El radical de enlace (II) conforme a la invención presenta en peso molecular medio en número de $100xF$ g/mol a $150xF$ g/mol, representando el término F el número de los grupos fenólicos como grupos de principios activos (I). Este peso molecular se refiere a (II). Mediante este peso molecular de (II) se optimiza la relación de masas de radical compatibilizante (II) frente a grupos de principios activos (I). En la determinación del peso molecular (II) se ha de tener en cuenta en cada caso el nitrógeno o el oxígeno, a través del cual (II) se combina en la estructura amídica o esteárica con (I).

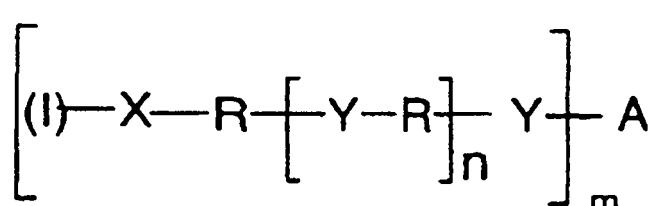
30 Conforme a la invención hay además radicales de enlace (II), en los que la masa molar no es uniforme, es decir en los que el peso molecular medio numérico es menor que el peso molecular medio ponderado ($M_n < M_w$). Con esta distribución de pesos moleculares se suprime una cristalización no deseada de los estabilizadores.

35 Como radical de enlace (II) se pueden utilizar, por ejemplo, polioles generalmente comunes, por ejemplo poliésteroles, policarbonatoles, poliéteroles, politioéteroles y/o poliéterpolitioéteroles; preferentemente poliéteroles, politioéteroles y/o poliéterpolitioéteroles; y particularmente poliéteroles; que presenten por lo menos dos grupos reactivos frente a grupos carboxílicos, por ejemplo: grupos hidroxílicos, grupos tiol y/o grupos amina, por ejemplo, grupos amina primarios, que se pueden transformar con grupos carboxílicos de (I) para la elaboración de los estabilizadores 40 acordes a la invención. El radical de enlace (II) puede prepararse lineal o ramificado.

Los estabilizadores pueden presentar, por ejemplo, las siguientes estructuras generales:



o



donde

60 (I) representa los grupos de principios activos inicialmente representados, combinados a través de su grupo carboxílico,

X: -O-, -S- ó -NH

65 Y: -O- ó -S

R: C₂- a C₁₂-alquileno, pudiendo ser el radical alquílico lineal o ramificado

ES 2 267 808 T3

n: representa un número entero, con el que se alcanza el peso molecular conforme a la invención

m: 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8

5 A: esqueleto de hidrocarburo con de 3 a 20 átomos de carbono

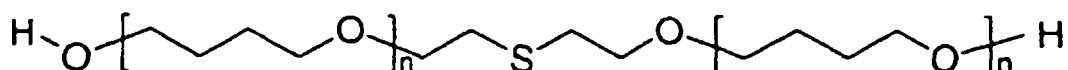
y donde X, Y y R, dado que aparecen en múltiples ocasiones en (II), pueden tener en cada caso diferentes significados independientes unos de otros. Por ejemplo, X puede significar tanto azufre como oxígeno, dentro de un radical de enlace (II). La definición de n es válida para todas las fórmulas aparecidas en este documento. Se prefieren los 10 radicales de enlace (II), que contienen por lo menos dos grupos alquenfílicos, que presentan un número diferente de átomos de carbono.

Preferentemente entran en consideración como (II) los siguientes radicales:

15

(i)

20

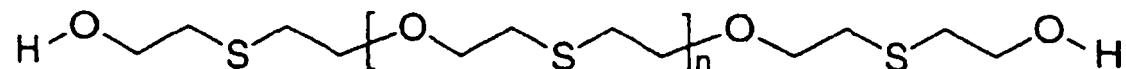


(ii) politetrahidrofurano con un peso molecular medio en número de 200 a 280 g/mol

25

(iii)

30



(iv) polietilenglicol con un peso molecular medio en número de 180 g/mol a 280 g/mol

35

(v)

40



n, m: en cada caso un número entero, pudiendo n y m ser iguales o diferentes y alcanzándose con la suma de n y m el peso molecular conforme a la invención

45

R = C₅- a C₁₂-alquil, lineal o ramificado

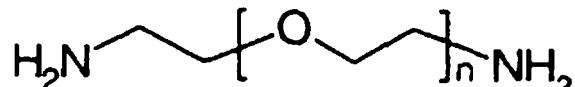
(vi) poliéster del ácido adípico, por ejemplo con dioles, con de 2 a 10, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo butanodioladipatos y/o butanodiol/etilenglicoladipatos

50

(vii) un poliéterol trifuncional, por ejemplo Lupraphen® VP 9266 (BASF S.A.)

55

(viii)



donde n se selecciona de forma que la masa molar medio en número de la poliéteramina sea de 180 g/mol a 280 g/mol.

60

Por otra parte, puede resultar favorable, mezclar diversos radicales (II) y hacer reaccionar la mezcla con (I), para configurar idealmente la viscosidad, compatibilidad, solubilidad y el comportamiento eflorescente del estabilizador resultante.

65

Sorprendentemente se ha demostrado, que los dioles de Fórmula

(ix)

5



10 con

$R^1 = C_xH_{2x}$ con $X = 1-6$

15 $R^2 = C_xH_{2x}$ con $X = 1-6$ y

$R^1 \neq R^2$

son asimismo amorfos y, por tanto, buenos de introducir en el plástico en la síntesis y procesamiento.

20 Si hubiera más de un átomo de azufre en (II), se preferirían aquellos radicales de enlace (II), en los que azufre y oxígeno se alternan y, en cada caso, se encuentran separados por un radical alquílico. Esto conduce a una relación óptima de azufre, que actúa como estabilizador secundario, y oxígeno, que confiere polaridad y compatibilidad al estabilizador.

25 La ventaja de un estabilizador líquido es la más fácil dosificación del líquido frente al sólido. Esto origina, que los estabilizadores finales posean una determinada viscosidad. Dado que la viscosidad es una función de la temperatura (se describe mediante un Arrhenius plot y la entalpía de activación E_a), existe aquí la posibilidad de emplear dos criterios adicionales de selección de los estabilizadores, o sea, la viscosidad a una temperatura específica, o la viscosidad a temperatura ambiente y la entalpía de activación.

30 35 Apropiados para una fácil introducción son aquellos radicales (II), en los que el producto de condensación de (I) y (II) tiene una viscosidad a temperatura ambiente ($25^\circ C$) de $\eta = 10-2-102$ Pas, aunque preferentemente de $\eta = 10-1-101$ Pas; o una viscosidad de $\eta = 101-104$ Pas a temperatura ambiente y una entalpía de activación de $E_a = 50$ a 200 kJ/mol, aunque preferentemente $\eta = 102-103$ Pas y una entalpía de activación $E_a = 70$ a 120 kJ/mol, pudiéndose extrapolar la viscosidad a diferentes temperaturas de la ecuación:

$$a_T = \eta(T)/\eta(T_0)$$

40 $a_T = \exp(E_a/R^*(1/(T - 1/T_0)))$

R = constante general de los gases

45 T_0 = viscosidad a temperatura ambiente

50 Los estabilizadores acordes a la invención se pueden elaborar mediante procedimientos generalmente conocidos de esterificación, amidación y/o transésterificación o transamidación. Para acelerar la reacción se pueden usar catalizadores generalmente conocidos, por ejemplo: compuestos de zinc, como el dibutilzincdilaurato y/o dimetilzincdilaurato; compuestos de titanio, como el tetrabutilato de titanio; ácidos sulfónicos, como el ácido tolulsulfónico; o catalizadores básicos, como el hidróxido de litio, metilato de litio, etilato de litio, hidróxido potásico, metilato potásico, etilato potásico, tert-butilato potásico, hidróxido sódico, metilato sódico, etilato sódico y/o tert-butilato sódico; aunque preferentemente metilato potásico o tert-butilato potásico.

55 56 Se ha demostrado que resulta favorable, no introducir el catalizador de una sola vez en la mezcla de reacción, sino dosificarlo gradualmente, ya que así puede acortarse el tiempo de reacción.

60 Si se emplean catalizadores metálicos, el poliol (II), por ejemplo un politetrametilenglicol y los grupos de principios activos (I), por ejemplo, 3-(3,5-ditert.-butil-4-hidroxifenil)-propiónico-metil-éster se introducen en un reactor y se calientan a $100^\circ C$. Se inicia la disolución. Después se añaden a la disolución de 10 a 1000 ppm, preferentemente de 10 a 500 ppm, prefiriéndose especialmente de 10 a 100 ppm del catalizador metálico, por ejemplo dimetilzincdilaurato. Posteriormente se eleva la temperatura de reacción hasta de $120^\circ C$ a $200^\circ C$, preferentemente de 130 a $170^\circ C$, y se destila el metanol resultante. Tras la reacción pueden usarse los estabilizadores acordes a la invención tal y como se obtienen. Los estabilizadores acordes a la invención pueden purificarse también opcionalmente mediante la transferencia de componentes de menor peso molecular, por ejemplo, a través de un evaporador de capa fina.

65 Si se emplea como radical de enlace (II) por ejemplo un polieterol, como el polietilenglicol, el catalizador básico, empleado para la elaboración del polietilenglicol, puede utilizarse para la elaboración del estabilizador acorde a la

invención, es decir, que el catalizador no tiene que separarse tras la elaboración del poliéterol. En este caso se introduce el poliéterol (II) típicamente en un reactor. Después se introduce el grupo de principios activos (I), por ejemplo 3-(3,5-ditert.-butil-4-hidroxifenil)-propiónico-metiléster, en el reactor y se calienta la mezcla a 100°C. Tras la inertización efectuada se añade tanto catalizador básico, por ejemplo metilato potásico, al comienzo de la reacción, que se añade la

5 suma del metilato potásico dosificado y del catalizador que permanece en el poliéterol (II) de la síntesis hasta de 500 a 5000 ppm, preferentemente de 1000 a 2000 ppm, relativo al metilato potásico. Posteriormente se eleva la temperatura de reacción hasta de 120°C a 200°C, preferentemente de 130 a 170°C, prefiriéndose especialmente de 140 a 150°C, y se destila el metanol resultante. Opcionalmente se puede añadir incluso metilato potásico para aumentar la velocidad durante la reacción.

10 Tras la conclusión de la reacción puede separarse el catalizador potásico acorde a procedimientos generalmente conocidos de separación de los catalizadores potásicos de los poliéteroles de los estabilizadores acordes a la invención. Esto puede efectuarse, por ejemplo, mediante el empleo de intercambiadores iónicos o mediante el uso de ácido fosfórico o ácido clorhídrico, aunque preferentemente ácido fosfórico.

15 Para esto se añade entonces por ejemplo el 85% de la cantidad estequiométrica de ácido fosfórico (estequiométrica se refiere en este contexto a la cantidad de metilato potásico utilizada y puede variar por eso) a la mezcla de reacción y se agita durante 30 min. Despues se añade por ejemplo del 1 al 10%, preferentemente del 1 al 5% en peso de agua a la disolución de reacción y se agita durante otros de 30 a 240 min, aunque preferentemente de 30 a 60 min. A continuación 20 se seca el estabilizador acorde a la invención, hasta que el contenido en agua sea < 1%, preferentemente < 0,1%, y prefiriéndose especialmente < 0,05% en peso, y se separan los sólidos precipitados. Tras la filtración efectuada, el estabilizador puede opcionalmente incluso liberarse mediante transferencia por ejemplo a través de un evaporador de capa fina de componentes de menor peso molecular.

25 La síntesis de los grupos fenólicos de principios activos (I) se conoce generalmente y, por ejemplo, en la US 3 644 482 (página 4 línea 28) se encuentran regulaciones de la síntesis del 3-(3,5-ditert.-butil-4-hidroxifenil)-propiónico-metiléster.

30 Para la elaboración de 3-(3,5-ditert.-butil-4-hidroxifenil)-ácido propiónicometyléster puede introducirse en un reactor por ejemplo 2,6-di-tert.butilfenol y del 0,1 al 10% molar relativo al 2,6-di-tert.butilfenol de un catalizador básico, como por ejemplo: hidróxido de litio, metilato de litio, etilato de litio, hidróxido potásico, metilato potásico, etilato potásico, tert-butilato potásico, hidróxido sódico metilato sódico, metilato sódico y/o tert-butilato sódico, aunque preferentemente metilato potásico o tert-butilato potásico. Tras la destilación del correspondiente ácido, por ejemplo 35 metanol si se emplea metilato potásico, o agua si se usa hidróxido potásico, mediante calentamiento a, por ejemplo, de 120 a 200°C, aunque preferentemente de 130 a 160°C y bajo empleo de una corriente de impulsión de nitrógeno y/o vacío, la mezcla de reactivos se lleva entonces a entre 120 y 160°C, preferentemente de 130 a 150°C, y se dosifica lentamente metilacrilato. Esta dosificación se verifica preferentemente bajo una presión mayor que la presión de vapor del metilacrilato a la temperatura de reacción dada. Así se garantiza, que el metilacrilato no se elimina de la disolución de reacción por evaporación. Preferentemente se añade del 90 al 120% molar de metilacrilato al 2,6-di-tert.butilfenol, 40 relativo al 2,6-di-tert.butilfenol, aunque particularmente del 95 al 110% molar. Tras un tiempo de reacción de 60 a 180 min finaliza la reacción. El producto de reacción puede purificarse entonces mediante la neutralización del catalizador alcalino y la subsiguiente recristalización y/o rectificación de forma generalmente conocida.

45 Sin embargo, si en la subsiguiente elaboración del estabilizador acorde a la invención debe emplearse un catalizador básico, esto puede realizarse también de forma que el metilacrilato excedente del producto de reacción existente eventualmente se elimine a, por ejemplo, 60°C en vacío y/o empleando una corriente de impulsión de nitrógeno y el poliol (II) se añada a la mezcla. Tras la inertización sigue entonces la reacción de transesterificación como se describe arriba. La ventaja de esta operación en reactor cerrado yace en el uso eficiente del reactor y el ahorro del paso de limpieza.

50 Los estabilizadores acordes a la invención se pueden emplear en todos los plásticos conocidos, por ejemplo, copolímero de ácido acrílico-butadieno-estirolo (ABS), ASA, SAN, poliacetales, polietilenóxido; poliésteres, como polimétilentereftalatos, polietileno, polipropileno, polibutileno, poliisopreno; así como polímeros mixtos de poli-a-olefinas, poliestirolo, EPM, EPDM; resinas vinílicas, formadas en la polimerización de halogenuros de vinilo con compuestos insaturados polimerizables, como por ejemplo vinilésteres, aldehídos α,β -insaturados e hidrocarburos insaturados, como butadieno y estirolo; PVC, caucho de acrilato, poliéster, polioximetileno (POM), aceites lubricantes del tipo éster alifático (por ejemplo di-(2-ethylhexil)-azelato, pentaeritrita-tetracaproato), aceites animales y vegetales (por ejemplo: aceite de linaza, grasa, sebo, manteca de cerdo, aceite de cacahuete, aceite de hígado de bacalao, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de maíz, aceite de algodón), materiales hidrocarbonados (por ejemplo: gasolina, aceite mineral, aceite combustible, aceites secos, lubricantes de corte, ceras, resinas y caucho), ácidos grasos (por ejemplo, los jabones); poliamidas, como polihexametilenadipinamida y policaprolactama, policarbonato, y/o poliuretanos compactos o celulares (particularmente poliuretanos termoplásticos), designados en este documento también por TPU, para la estabilización, por ejemplo, contra descomposición termooxidativa y radiación UV. Los estabilizadores son además apropiados, para estabilizar generalmente compuestos orgánicos, por ejemplo, compuestos orgánicos con un peso molecular de 50 a 100000 g/mol, como: poliésteres, poliéteres, poliésteroles, poliéteroles. preferentemente se utilizan los estabilizadores contenidos en poliuretanos termoplásticos.

Los plásticos, particularmente los TPU, contienen preferentemente estabilizadores en una cantidad del 0,01 al 5%, prefiriéndose especialmente del 0,1 al 2%, y particularmente del 0,3 al 1,5% en peso, relativo en cada caso al peso del termoplástico.

5 En los termoplásticos se pueden utilizar otros estabilizadores generalmente conocidos, además de estos estabilizadores acordes a la invención, por ejemplo: fosfitos, tiosinérgicos, compuestos HALS, absorbedores de UV, quenchers, y fenoles estéricamente impedidos. En la EPA 698 637, página 6, línea 12 a página 9 línea 33 se muestran ejemplos de estos antioxidantes.

10 Los estabilizadores acordes a la invención se pueden suministrar tanto a los compuestos (b) reactivos en presencia de isocianatos, antes de o en la fabricación de los TPU, como también al TPU final, por ejemplo al TPU fundido o ablandado. El poliuretano termoplástico puede transformarse termoplásticamente, sin que se pierda el efecto de los estabilizadores acordes a la invención.

15 Generalmente se conocen procedimientos de elaboración de TPU. Por ejemplo se pueden elaborar los poliuretanos termoplásticos mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de 500 a 10000 y, opcionalmente, (c) agentes alargadores de cadena con un peso molecular de 50 a 499, opcionalmente en presencia de (d) catalizadores y/o (e) auxiliares y/o aditivos convencionales, realizándose la reacción en presencia de los estabilizadores acordes a la invención.

20 En adelante se representan como ejemplo los componentes de salida y el procedimiento de elaboración de los TPU preferentes.

25 Los componentes (a), (b) usados convencionalmente en la fabricación de los TPU, así como en cada caso (c), (e) y/o (f) se tienen que describir a continuación como ejemplo:

30 a) Como isocianatos orgánicos (a) se pueden emplear isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos generalmente conocidos, como por ejemplo: tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilen-diisocianato, 2-metilpentametilen-diisocianato-1,5, 2-ethylbutilen-diisocianato-1,4, pentametilen-diisocianato-1,5, butilen-diisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), TODI, EDI, 1,4- y/o 1,3-bis (isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexan-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexan-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-dicitclohexilmetan-diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetaniisocianato (MDI), 1,5-naftilen-diisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato (TDI), difenilmetaniisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difeniletaniisocianato y/o fenilendiisocianato.

35 b) Como compuestos reactivos frente a isocianatos (b) se pueden emplear los compuestos reactivos frente a isocianatos conocidos generalmente, por ejemplo: poliesteroles, polieteroles y/o policarbonatodioles, reunidos convencionalmente también bajo el término "polioles", con pesos moleculares de 500 a 8000, preferentemente 600 a 6000, particularmente 800 a 4000; y preferentemente una funcionalidad media de 1,8 a 2,3, preferentemente de 1,9 a 2,2, particularmente de 2. Preferentemente se introducen poliéterpolioles, por ejemplo aquellos a base de sustancias iniciadoras generalmente conocidas y óxidos de alquíleno convencionales, por ejemplo: óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno; preferentemente polieteroles a base de óxido de propileno-1,2 y óxido de etileno y particularmente polioxitetrametilen-glicoles. Los polieteroles presentan la ventaja de que se poseen una mayor estabilidad frente a la hidrólisis que los poliesteroles.

40 c) Como agentes alargadores de cadena (c) se pueden emplear compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos conocidos generalmente con un peso molecular de 50 a 499, preferentemente compuestos bifuncionales, por ejemplo: diaminas y/o alcanodioles con de 2 a 10 átomos de carbono en el radical alquílico, particularmente butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o deca-alquilenglicoles con de 50 3 a 8 átomos de carbono, preferentemente apropiados oligo- y/o polipropilenglicoles, pudiéndose emplear también mezclas de los alargadores de cadena.

45 d) catalizadores apropiados, que aceleren particularmente la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxílicos de los componentes estructurales (b) y (c), conocidos acorde al estado actual de la técnica y aminas terciarias convencionales, como por ejemplo: trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabiciclo-(2,2,2)-octano y similares; así como particularmente compuestos metálicos orgánicos como el éster del ácido de titanio; compuestos férricos como por ejemplo de acetilacetonato de hierro(III); compuestos de zinc, como por ejemplo: diacetato de zinc, dioctoato de zinc, dilaurato de zinc o las sales dilalquílicas de zinc de ácidos carboxílicos alifáticos, como dibutilzincdiacetato, dibutilzincdilaurato o similares. Los catalizadores se emplean convencionalmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto polihidroxílico (b) utilizado.

50 e) Además de los catalizadores (d) se pueden añadir a los componentes estructurales (a) a (c) también auxiliares y/o aditivos comunes (e). Cítense, por ejemplo: sustancias de superficie activa, materiales de relleno, ignífugador, germinantes, estabilizadores de la oxidación, deslizantes y agentes de desmoldeo, colorantes y pigmentos; opcionalmente, otros estabilizadores además de los inhibidores conformes a la invención, por ejemplo contra la hidrólisis, luz, calor o decoloración; materiales de relleno inorgánicos y/u orgánicos, reforzantes y ablandadores, protectores contra la hidrólisis, particularmente monómeros y polímeros alifáticos y carbodiimidas aromáticas.

ES 2 267 808 T3

Las descripciones detalladas de los auxiliares y aditivos citados arriba se deducen de la literatura técnica.

Todos los pesos moleculares citados en este documento tienen la magnitud [g/mol].

- 5 Para el ajuste de la dureza del TPU se pueden variar los componentes estructurales (b) y (c) en razones molares relativamente amplias. Se han acreditado razones molares del componente (b) respecto a los agentes alargadores de cadena (c) totales a emplear de 10 : 1 a 1 : 10, particularmente de 1 : 1 a 1 : 4, ascendiendo la dureza del TPU con el aumento del contenido en (c).
- 10 Para la elaboración del TPU se usan también preferentemente alargadores de cadena (c).
- 15 La reacción puede realizarse con cifras características convencionales, preferentemente con una cifra característica de 60 a 120, prefiriéndose especialmente con una cifra característica de 80 a 110. La cifra característica se define mediante la relación entre los grupos isocianato del componente (a) totales utilizados en la reacción y los grupos reactivos frente a isocianatos, es decir los hidrógenos activos, de los componentes (b) y (c). Para una cifra característica de 100 hay por cada grupo isocianato del componente (a) un átomo de hidrógeno activo, es decir una función reactiva en presencia de isocianatos, de los componentes (b) y (c). Para cifras características superiores a 100 hay más grupos isocianato que grupos OH.
- 20 La elaboración del TPU puede realizarse según el procedimiento conocido de forma continua, por ejemplo con extrusionadores de reacción o según el proceso pasabanda tras un solo lote o según el procedimiento del prepolímero, o de forma discontinua acorde al conocido proceso del prepolímero. En estos procedimientos se pueden ligar los componentes (a), (b) y opcionalmente (c), (d) y/o (e) que entran en reacción sucesiva o simultáneamente, comenzando la reacción directamente.
- 25 En el proceso del extrusionador, werden los componentes estructurales (a), (b) así como opcionalmente (c), (d) y/o (e), se introducen en el extrusionador, individualmente o como mezcla; se llevan a reacción, por ejemplo, a temperaturas de 100 a 280°C, preferentemente de 140 a 250°C; se extrusiona el TPU obtenido, se enfriá y se granula.
- 30 El procesamiento del TPU elaborado acorde a la invención, que se encuentra convencionalmente en forma de granulado o en polvo, para obtener las deseadas láminas, piezas perfiladas, rollos, fibras, cubiertas en automóviles, mangueras, enchufes, fuelles, cables de remolque, revestimientos de cables, juntas, cinturones o elementos de amortiguación se lleva a cabo acorde a procedimientos convencionales, como por ejemplo moldeo por inyección o extrusión.
- 35 Los poliuretanos termoplásticos elaborables según el procedimiento conforme a la invención, preferentemente las láminas, piezas perfiladas, suelas de zapato, rollos, fibras, cubiertas en automóviles, escobillas limpiaparabrisas, mangueras, enchufes, fuelles, cables de remolque, revestimientos de cables, juntas, cinturones o elementos de amortiguación presentan las ventajas representadas inicialmente.
- 40 Las ventajas conformes a la invención se representan mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis de politetrahidrofurano terminado de 3-(3,5-di-tert.butil-4-hidroxifenil)-propioato

En un matraz de 250 ml se introdujeron 50 g de PTHF 250 (Mw = 237,4 g/mol, 0,21 mol) con 111,35 g de 3-(3,5-di-tert.butil-4-hidroxifenil)-propiónico-metiléster (292,4 g/mol; 0,38 mol), así como 100 ppm de dibutilzinclaurato, se disolvieron, se lavaron durante 20 min con nitrógeno y se calentaron a 180°C. El metanol resultante se extrajo por congelación en una trampa de frío (nitrógeno líquido).

Tras 12 h se eliminó la fuente de calor y la sustancia se enfrió con nitrógeno. Se obtuvo un líquido viscoso incoloro. El análisis por GPC confirmó la conversión completa del 3-(3,5-di-tert.butil-4-hidroxifenil)-propiónico-metiléster.

Ejemplo 2

En un matraz esférico 2-1 se fundieron 900 g de PTHF 1000 a 45°C. A continuación efectuó bajo movimiento la adición de 16,25 g del producto del Ejemplo 1 y 125 g de butanodiol. Tras el calentamiento de la disolución se introdujeron bajo movimiento en un cubo de hojalata 2-1 a 80°C 600 g de 4,4'-MDI y se agitó, hasta que la disolución quedó homogénea. A continuación se inyectó el TPU en una cubeta plana, donde el producto se temperó en la estufa durante 24 h a 100°C.

Ejemplo 3

En un matraz de 300 ml se introdujeron 500 g de polietilenglicol (Mw = 201,8 g/mol, 2,5 mol) con 1310 g de 3-(3,5-di-tert.butil-4-hidroxifenil)-propiónico-metiléster (292,4 g/mol; 5 mol) y 500 ppm de dibutilzinclaurato. Se calentó a 170°C. Se introdujo cuidadosamente nitrógeno a través de la disolución. El metanol resultante se extrajo por

ES 2 267 808 T3

condensación en un condensador Liebig. Tras 18 h finalizó la reacción. El análisis por GPC confirmó la conversión completa de los componentes de salida.

Ejemplo 4

5 En un matraz de 2000 ml se calentó a 180°C una mezcla de 472 g de PTHF 250 (Mw = 237,4 g/mol) y 402 g de polietilenglicol (Mw = 201 g/mol) con 1018 g 3-(3,5-ditert.-butil-4-hidroxifenil)-propiónicometiléster (Mw = 292 g/mol, 4 mol) en presencia de 500 ppm de dibutilzinclaurato. Durante la reacción se introdujo cuidadosamente 10 nitrógeno a través de la disolución. El metanol resultante se condensó en un condensador Liebig. Tras 18 h finalizó la reacción. El análisis por GPC confirmó la conversión completa de los componentes de salida.

Ejemplo 5

15 De forma análoga a en el Ejemplo 2 se elaboraron tres poliuretanos termoplásticos (TPU). La muestra 7a se estabilizó con un 2% en peso de producto del Ejemplo 1. La muestra 7b se estabilizó con un 2% en peso de Irganox® 1010 (Ciba) y la muestra 7c con un 2% en peso de Irganox® 1330 (Ciba). El TPU inyectado y temperado se molió y en condiciones normales se atomizó sobre placas de moldeo por inyección de tamaño 80 mm * 120 mm * 2 mm. Una parte de las placas de moldeo se introdujo a 80°C en la estufa, una segunda parte a temperatura ambiente. Tras 7 20 semanas se analizó la formación de película de las muestras. Sólo la muestra 7a se mostró libre de película en cualquier condición.

	Muestra	Temperatura Ambiente	80°C
25	7a	ninguna película	ninguna película
	7b	película	ninguna película
30	7c	ninguna película	película

Ejemplo 6

35 Para el estudio de la efectividad de los estabilizadores acordes a la invención para estabilizar polieteroles se estabilizaron Lupranol® 2080 (BASF S.A.) y Lupranol® 3300 (BASF S.A.) no estabilizados con 1000 ppm y/o 500 ppm de estabilizadores del Ejemplo 1. Para comparar se estabilizaron ambos polieteroles con Irganox® 1135. A continuación se estudió la estabilidad de las muestras mediante DSC.

	Poliol	Estabilizador	Cantidad Empleada	Resultado DSC
40	L 2080	Ejemplo 1	1000 ppm	171°C
45	L 2080	Irganox® 1135	1000 ppm	171°C
	L 3300	Irganox® 1135	500 ppm	169°C
50	L 3300	Ejemplo 1	500 ppm	169°C

55 Se comprueba, que los estabilizadores acordes a la invención estabilizan por lo menos tan bien como el producto comercial Irganox® 1135. Éste posee sin embargo una baja masa molar de 400 g/mol, lo que conlleva el empañamiento del estabilizador. El estabilizador del Ejemplo 1 posee en cambio una masa molar de 800 g/mol, lo que reduce los problemas de empañamiento.

Ejemplo 7

60 En un matraz de 500 ml se introdujeron 155 g de un poliesterol trifuncional (Lupranol® VP 9266, BASF S.A.) y 200 g de 3-(3,5-ditert. butil-4-hidroxifenil)-propiónicometiléster. Se calentó a 100°C con lavado de nitrógeno. Entonces se añadieron 35 mg de tetrabutilato de titanio. Se calentó con agitación y lavado adicional de nitrógeno a 165°C y se aplicó un ligero vacío. Tras 2 h a 165°C se calentó a 170°C y, tras otras 2 h, a 175°C. Despues de otras 4 h finalizó la reacción.

65

ES 2 267 808 T3

Ejemplo 8

Para el estudio de la efectividad de los estabilizadores acordes a la invención para estabilizar polieteroles se estabilizó Lupranol® 2080 (BASF S.A.) no estabilizado con 1000 ppm y/o 500 ppm de estabilizadores del Ejemplo 7. A continuación se estudió la estabilidad de las muestras mediante DSC.

Concentración Antioxidante	Comienzo de la Descomposición del Poliéterol (Medida DSC-)
0	160°C
500 ppm	165°C
1000 ppm	168°C
2000 ppm	174°C

Se ha comprobado que, aumentando la concentración de estabilizador, se incrementa la estabilidad del polieterol.

Ejemplo 9

En un matraz de 500 ml se introdujeron 110 g de politetrahidrofurano (PTHF 250) (peso molecular: 226,85 g/mol; 0,4849 mol) con 277,9 g de 3-(3,5-ditert.butil-4-hidroxifenil)-propiónicometyléster (peso molecular: 292,4 g/mol; 0,9504 mol) y 1000 ppm de metilato potásico. Se lavó el matraz con nitrógeno y se calentó después con agitación a 140°C. Además, durante la reacción se introdujo cuidadosamente nitrógeno a través de la disolución. El metanol resultante se extrajo por congelación en una trampa de frío (nitrógeno líquido). Tras 7 h finalizó la reacción. El análisis por GPC confirmó la conversión completa de del 3-(3,5-ditert.butil-4-hidroxifenil)-propiónico-metyléster.

Para eliminar el metilato potásico se añadió ácido fosfórico (85% de la cantidad estequiométrica del metilato potásico) a 80°C. Tras 30 min de agitación se llevó a cabo la adición de un 3% en peso de agua a 80°C en un tiempo de agitación de 2 h. A continuación se eliminó el excedente agua por destilación y se filtró la sal depositada.

Ejemplo 10

En estos ensayos de estabilización se elaboraron tres poliuretanos termoplásticos (TPU) en base al Ejemplo 2, que se estabilizaron de diferentes maneras.

A = no estabilizado, B = 1% Irganox® 1135, C = 1% estabilizador del Ejemplo 12.

Los TPU elaborados se transforman en placas de inyección de 2mm. Después se estamparon barras normalizadas S2, que se almacenaron a continuación a 130°C en un horno. Tras el almacenamiento efectuado (1,2,4,6 semanas) se determinó acorde a la DIN 53 504 la resistencia a la rotura (MPA) y el alargamiento o deformación de rotura (%).

Valores de Resistencia a la Rotura (en MPA)

Producto	Muestra 0	1 Semana 130°C	2 Semanas 130°C	4 Semanas 130°C	6 Semanas 130°C
A	43	14	12	13	13
B	41	23	14	14	13
C	39	29	21	16	16

Valores de Deformación de Rotura (en %)

Producto	Muestra 0	1 Semana 130°C	2 Semanas 130°C	4 Semanas 130°C	6 Semanas 130°C
A	460	600	410	310	230
B	470	680	670	440	290
C	460	700	760	760	600

ES 2 267 808 T3

Los valores medidos indican que las muestras preservadas con el estabilizador acorde a la invención, envejecen menos fuertemente que la muestra comparativa.

Ejemplo 11

5 En un matraz de 250 ml se introdujeron 30 g de (2-hidroxietil)-(3-hidroxipropil)sulfuro (peso molecular: 136,21 g/mol; 0,2202 mol) con 128,8 g de 3-(3,5-ditert.-butil-4-hidroxifenil)-propiónicometiléster (peso molecular: 292,4 g/mol; 0,4404 mol) y 2000 ppm de metilato potásico. Se lavó el matraz con nitrógeno y se calentó después con agitación a 140°C. Además, durante la reacción se introdujo cuidadosamente nitrógeno a través de la disolución. El 10 metanol resultante se extrajo por congelación en una trampa de frío (nitrógeno líquido). Tras 12 h finalizó la reacción. El análisis por GPC confirmó la conversión completa de del 3-(3,5-ditert.butil-4-hidroxifenil)-propiónico-metiléster.

15 La eliminación del catalizador potásico se efectuó añadiendo ácido fosfórico (85% de la cantidad estequiométrica del metilato potásico) a 80°C. Tras 30 min de agitación se llevó a cabo la adición de un 3% en peso de agua desmineralizada a 80°C y se agitó otras 2 h. A continuación se eliminó el excedente agua por destilación y se filtró la sal depositada.

Ejemplo 12

20 *Síntesis de politetrahidrofurano terminado de 3-(3,5-di-tert.butil-4-hidroxifenil)-propioato*

En un matraz de 250 ml se introdujeron 50 g de PTHF 250 (peso molecular: 237,4 g/mol, 0,21 mol) con 111,35 g de 3-(3,5-ditert.butil-4-hidroxifenil)-propiónicometiléster (peso molecular: 292,4 g/mol, 0,38 mol) y 50 ppm de dimetilzincdilaurato, se disolvieron, se lavaron con nitrógeno durante 20 min y se calentaron a 180°C. El metanol 25 resultante se extrajo por congelación en una trampa de frío (nitrógeno líquido).

Tras 12 h se eliminó la fuente de calor y la sustancia se enfrió con nitrógeno. Se obtuvo un líquido viscoso incoloro. El análisis por GPC confirmó la conversión completa del 3-(3,5-di-tert.butil-4-hidroxifenil)-propiónico-metiléster.

30 Ejemplo 13

En un matraz de 500 ml se introdujeron 122,6 g de 3-(3,5-di-tert.butil-4-hidroxifenil)propiónicometiléster, 420 mmol, 48,3 g de poliéteramina D 230 (BASF S.A.), 2 g de ácido p-toluolsulfónico (10 mmol), y 0,5 g de ácido hipofosforoso al 50% y se calentaron a 180°C. El metanol resultante se separó en un puente de destilación. La conversión se 35 determinó en base al número de aminas. Tras 4 h, la conversión fue del 91%. El producto era amarillo claro, cristalino y claro.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5. 1. Estabilizadores que contienen por lo menos dos grupos fenólicos, unidos como radical de enlace (II) por un poliol y/o amina con peso molecular medio numérico de $100xF$ g/mol a $150xF$ g/mol, representando el término F el número de grupos fenólicos en la molécula, y siendo para (II) el peso molecular medio numérico (Mn) menor que el peso molecular medio ponderado (Mw).
10. 2. Estabilizadores conforme a la Reivindicación 1, **caracterizados** porque (II) contiene por lo menos un átomo de azufre.
15. 3. Estabilizadores conforme a la Reivindicación 1, **caracterizados** porque (II) contiene por lo menos dos grupos alquilen, que presentan un número diferente de átomos de carbono.
20. 4. Estabilizadores conforme a la Reivindicación 1, **caracterizados** por presentar una viscosidad a temperatura ambiente (25°C) de $\eta = 10^{-2}$ - 10^2 Pas.
25. 5. Termoplásticos que contienen estabilizadores conformes a una de las Reivindicaciones 1 a 4.
30. 6. Poliuretanos termoplásticos que contienen estabilizadores conformes a una de las Reivindicaciones 1 a 4.
35. 7. Procedimiento de elaboración de poliuretanos termoplásticos mediante reacción de
40. (a) isocianatos con
45. (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos con un peso molecular de 500 a 10000 y opcionalmente
- (c) alargadores de cadena con un peso molecular de 50 a 499, opcionalmente en presencia de
- (d) catalizadores y/o
- (e) auxiliares y/o aditivos convencionales,
35. **caracterizados** porque la reacción se lleva a cabo en presencia de estabilizadores conformes a una de las Reivindicaciones 1 a 4.
40. 8. Procedimiento para la estabilización de poliuretanos termoplásticos, **caracterizado** porque se mezcla poliuretano termoplástico fundido con un estabilizador conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 4.
45. 9. Empleo de estabilizadores acordes a una de las Reivindicaciones 1 a 4 para la estabilización de poliuretanos termoplásticos.
10. 10. Procedimiento de elaboración de estabilizadores conformes a una de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se esterifican, amidizan, transesterifican o transamidizan compuestos que contienen por lo menos un grupo fenólico, así como por lo menos un grupo carboxílico con un poliol y/o amina en presencia de catalizadores básicos.

50

55

60

65