

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 756**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

B01J 23/14 (2006.01)

B01J 31/00 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09737828 .5**

96 Fecha de presentación: **18.04.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2274092**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2011**

54 Título: **Nuevos catalizadores y su uso en la preparación de poliuretanos**

30 Prioridad:

02.05.2008 DE 102008021980

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

13.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

13.12.2012

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**KRAUSE, JENS;
REITER, STEPHAN;
LINDNER, STEFAN;
SCHMIDT, AXEL;
JURKSCHAT, KLAUS;
SCHÜRMANN, MARKUS y
BRADTMÖLLER, GERRIT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 392 756 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

Nuevos catalizadores y su uso en la preparación de poliuretanos

La invención se refiere a nuevos catalizadores y a su preparación, así como a su uso preferido en la producción de productos de poliadiación de poliisocianato.

5 Los poliuretanos se conocen desde hace mucho tiempo y se usan en muchos sectores. Frecuentemente, la propia reacción del poliuretano debe realizarse usando catalizadores, ya que si no la reacción avanza muy lentamente y dado el caso conduce a productos de poliuretano con malas propiedades mecánicas. En la mayoría de los casos debe catalizarse la reacción entre el componente de hidroxilo y el componente de NCO. En los catalizadores comunes se diferencia entre catalizadores que contienen metal y que no contienen metal. Catalizadores comunes
10 típicos son, por ejemplo, catalizadores de amina como, por ejemplo, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) o trietanolamina. En el caso de los catalizadores que contienen metal se trata principalmente de compuestos de ácidos de Lewis como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestano, octoato de plomo, octoato de estaño, complejos de titanio y de circonio, pero también de compuestos de cadmio, bismuto (por ejemplo, neodecanoato de bismuto) y de hierro. Un requisito al catalizador es que éste catalice, a ser posible de forma definida, sólo una de las variadas reacciones del poliuretano como, por ejemplo, sólo la reacción entre grupos
15 OH y NCO. A este respecto, las reacciones secundarias como, por ejemplo, di- o trimerizaciones del isocianatos, alofanatizaciones, biuretizaciones, reacciones con agua o formaciones de urea no serán catalizadas. El requisito siempre está dirigido a que un catalizador óptimo catalice exactamente la reacción que precisamente se desea; por ejemplo, sólo la reacción del agua, de manera que se forma un perfil de espuma definido o, como en el uso de los acetatos de potasio, preferiblemente la reacción de poliisocianurato. Sin embargo, hasta ahora apenas hay catalizadores que sólo catalicen una reacción definida. Pero precisamente esto es extraordinariamente deseable en las variadas posibilidades de reacción en la preparación de poliuretano. Son especialmente interesantes no sólo los catalizadores que catalizan de forma definida sólo una reacción, sino los catalizadores que adicionalmente se vuelven selectivamente activos y catalizan reacciones sólo bajo determinadas condiciones. En tales casos se habla de catalizadores conmutables. Estos catalizadores conmutables se clasifican a su vez en térmicamente, fotoquímicamente u ópticamente conmutables. En general, a este respecto también se habla de catalizadores latentes y en el caso térmico de catalizadores termolatentes. Estos catalizadores reposan hasta que la mezcla de reacción alcanza una determinada temperatura. Entonces, por encima de esta temperatura son activos, preferiblemente instantáneamente activos. Estos catalizadores latentes hacen posible largas vidas útiles y rápidos
20 tiempos de desmoldeo.

La clase actualmente conocida y dado el caso usada de catalizadores latentes está constituida por compuestos de mercurio. A este respecto, el representante más destacado es el neodecanoato de fenilmercurio (Thorcat 535 y Cocure 44). Este catalizador da a conocer un perfil de reacción latente, en el que el catalizador es casi inactivo al principio y se vuelve instantáneamente activo a una temperatura determinada (principalmente de aproximadamente
35 70 °C) sólo después del lento calentamiento de la mezcla, principalmente debido a la exotermia de la reacción sin catalizar de grupos NCO con OH. En el uso de este catalizador pueden alcanzarse tiempos abiertos muy largos a tiempos de curado muy cortos. Esto es especialmente ventajoso cuando deba descargarse mucho material (por ejemplo, deba llenarse un molde muy grande) y la reacción deba terminarse rápida y, por tanto, económicamente después de realizarse la descarga.

40 En el uso de catalizadores latentes es especialmente ventajoso que además se cumplan las siguientes condiciones:

- a) Una elevación de la cantidad de catalizador acelera la reacción sin que el catalizador pierda la latencia.
- b) Una reducción de la cantidad de catalizador ralentiza la reacción sin que el catalizador pierda la latencia.
- c) Una variación de la cantidad de catalizador, el valor característico, la relación de mezcla, la cantidad de descarga y/o la proporción de segmento duro en el poliuretano no perjudica la latencia del catalizador.
- 45 d) En todas las variaciones previamente mencionadas el catalizador proporciona una reacción casi completa de los reactivos sin que queden sitios pegajosos.

Una ventaja especial de los catalizadores latentes estriba en que, debido a su acción catalítica decreciente con temperatura cada vez menor, sólo aceleran poco la disociación de grupos uretano en el material de poliuretano acabado, por ejemplo, a temperatura ambiente en comparación con catalizadores convencionales. Por tanto,
50 contribuyen a propiedades de uso continuo favorables de los poliuretanos.

Además, en el uso de catalizadores debe tenerse en cuenta en general que las propiedades físicas de los productos no deben influirse a ser posible negativamente. Este también es el motivo por el cual es tan importante una catálisis selectiva de una determinada reacción. Precisamente en la preparación de elastómeros,

especialmente de elastómeros de colada, el uso de catalizadores de mercurio está muy ampliamente generalizada, ya que pueden usarse ampliamente, no deben combinarse con catalizadores adicionales y catalizan muy selectivamente la reacción entre grupos OH y NCO. La única desventaja, pero muy representativa, es la alta toxicidad de los compuestos de mercurio, de manera que se están realizando grandes esfuerzos por encontrar alternativas para los catalizadores de mercurio. Además, estos compuestos están prohibidos en algunas industrias (industria del automóvil, eléctrica).

Una visión general sobre el estado de la técnica se facilita en el documento WO 2005/058996. Aquí se describe cómo se trabaja con catalizadores de titanio y circonio. También se mencionan numerosas posibilidades de combinación de distintos catalizadores.

Aunque en el mercado se conocen sistemas que son al menos menos tóxicos que los catalizadores de mercurio, por ejemplo, basados en estaño, cinc, bismuto, titanio o circonio, pero también catalizadores de amidina y amina, actualmente no presentan la robustez y simplicidad de los compuestos de mercurio.

Determinadas combinaciones de catalizadores hacen que la reacción de gelificación se realice ampliamente separada de la reacción de curado, ya que muchos de estos catalizadores sólo actúan selectivamente. Por ejemplo, se combina neodecanoato de bismuto (III) con neodecanoato de cinc y ácido neodecanoico. Frecuentemente también se añade adicionalmente 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Aunque esta combinación pertenece a las más conocidas, desgraciadamente no puede usarse tan generalizada y universalmente como, por ejemplo, Thorcat 535 (empresa Thor Especialidades S.A.) y además es susceptible a fluctuaciones en la formulación. El uso de estos catalizadores se describe en el documento DE 10 2004 011 348. Otras combinaciones de catalizadores se dan a conocer en los documentos WO 2005/058996, US 3714077, US 4584362, US 5011902, US 5902835 y US 6590057.

En el caso del producto que puede obtenerse comercialmente DABCO DC-2 de la empresa Air Products Chemicals Europe B.V. se trata de una mezcla de catalizador de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) y diacetato de dibutylestano. La desventaja de esta mezcla es que la amina actúa inmediatamente de forma activadora. Sistemas alternativos son, por ejemplo, POLYCAT SA-1/10 (empresa Air Products Chemicals Europe B.V.). A este respecto se trata de DABCO bloqueado con ácido. Aunque este sistema es termolabile, los sistemas de este tipo no se usan en el curado debido a la mala acción catalítica; los elastómeros preparados en presencia de estos sistemas quedan pegajosos al final de la reacción; también se habla de "dejar morir de hambre" la reacción.

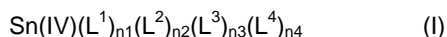
El documento EPO 890 576 A2 da a conocer productos de poliadición de poliisocianato que pueden obtenerse mediante compuestos de Sn (IV) polinucleares como catalizadores.

Por tanto, era objetivo poner a disposición sistemas y catalizadores con los que fuera posible preparar productos de poliadición de poliisocianato con buenas propiedades mecánicas y que proporcionaran al principio una reacción fuertemente retardada y después de esta fase inicial una reacción acelerada para dar el producto final. Además, el sistema y el catalizador deberán estar libres de metales pesados tóxicos como cadmio, mercurio y plomo.

Este objetivo pudo alcanzarse sorprendentemente mediante el uso catalizadores de Sn (IV) especiales.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de los productos de poliadición de poliisocianato según la invención haciendo reaccionar

poliisocianatos (a) con compuestos reactivos con NCO (b) en presencia de catalizadores latentes (c) y dado el caso catalizadores adicionales distintos de (c) y/o activadores con adición de dado el caso agentes de expansión, dado el caso cargas y/o materiales de fibra y dado el caso coadyuvantes y/o aditivos, caracterizado porque como catalizadores latentes se usan compuestos de estaño mononucleares tetravalentes de fórmula I con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre



con n_1, n_2, n_3, n_4 0 ó 1 y L^1, L^2, L^3, L^4 ligandos mono-, bi-, tri- o tetravalentes

o compuestos de estaño polinucleares tetravalentes basados en éstos, teniendo al menos un ligando por átomo de Sn el siguiente significado:



con $X = O, S, OC(O), OC(S), O(O)S(O)O, O(O)S(O)$

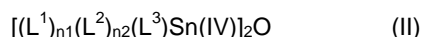
$Y = -R_1-N(R_2)(R_3)$ o $-R_1-C(R_4)=NR_2$

R1, R2, R3, R4 son, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, o R2, R3, R4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, R1-X o R2 y R3 o R2 y R1 o R3 y R1 o R4 y R1 o R4 y R2 forman un anillo

5 y siendo los ligandos restantes, independientemente entre sí, -X-Y con el significado previamente mencionado o teniendo el siguiente significado:

restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, halogenuros, hidróxido, restos amida, oxígeno, azufre, R2 o XR2, con especial preferencia oxígeno, azufre, alcoholatos, tiolatos o carboxilatos.

10 Otro objeto de la invención son compuestos de estaño tetravalentes dinucleares de fórmula II con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre por átomo de Sn



con n1, n2 0 ó 1 y L¹, L², L³ ligandos mono-, bi- o trivalentes,

teniendo al menos un ligando por átomo de Sn el siguiente significado:

15 -X-Y

con X = O, S, OC(O), OC(S), O(O)S(O)O, O(O)S(O)

Y = -R1-N(R2)(R3) o -R1-C(R4)=NR2

R1, R2, R3, R4 son, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, o R2, R3, R4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, R1-X o R2 y R3 o R2 y R1 o R3 y R1 o R4 y R1 o R4 y R2 forman un anillo

20

y siendo los ligandos restantes X-Y con el significado previamente mencionado o teniendo el siguiente significado:

restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, halogenuros, hidróxido, restos amida, oxígeno, azufre, R2 o XR2, con especial preferencia oxígeno, azufre, alcoholatos, tiolatos o carboxilatos.

25

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de los compuestos de estaño tetravalentes dinucleares según la invención de fórmula II con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre por átomo de Sn, caracterizado porque se preparan a partir de compuestos de Sn (IV) mono- o polinucleares por un intercambio de ligandos.

30 Otro objeto de la invención son compuestos de estaño tetravalentes di- o polinucleares de fórmula III con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre por átomo de Sn



con n1, n2 0 ó 1, n mayor de o igual a 2 y L¹, L² ligandos mono- o divalentes,

35 teniendo al menos un ligando por átomo de Sn el siguiente significado:

-X-Y

con X = O, S, OC(O), OC(S), O(O)S(O)O, O(O)S(O)

Y = -R1-N(R2)(R3) o -R1-C(R4)=NR2

R1, R2, R3, R4 son, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, o R2, R3, R4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, R1-X o R2 y R3 o R2 y R1 o R3 y R1 o R4 y R1 o R4 y R2 forman un anillo

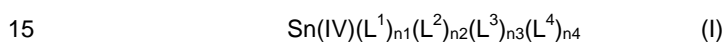
40

y siendo el ligando restante -X-Y con el significado previamente mencionado o teniendo el siguiente significado:

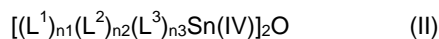
resto de hidrocarburo saturado o insaturado, cíclico o acíclico, ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido, dado el caso interrumpido por heteroátomos, halogenuro, hidróxido, restos amida, oxígeno, azufre, R2 o XR2, con especial preferencia oxígeno, azufre, alcoholatos, tiolatos o carboxilatos.

5 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de según la invención compuestos de estaño tetraivalentes di- o polinucleares de fórmula III con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre por átomo de Sn, caracterizado porque se preparan a partir de compuestos de estaño (II) mono- o polinucleares correspondientes por oxidación con oligomerización simultánea o a partir de compuestos de Sn (IV) mono- o polinucleares correspondientes por un intercambio de ligandos. Preferiblemente se oxida con oxígeno/aire o compuestos de peroxo.

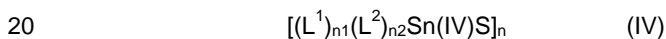
10 Otro objeto de la invención son catalizadores latentes constituidos por compuestos de estaño mononucleares tetraivalentes de fórmula I con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre o por compuestos de estaño tetraivalentes bi- o polinucleares de fórmulas II, III o IV con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre por átomo de Sn



con n1, n2, n3, n4 0 ó 1 y L¹, L², L³, L⁴ ligandos mono-, bi-, tri- o tetraivalentes



con n1, n2 0 ó 1 y L¹, L², L³ ligandos mono-, bi- o trivalentes



con n1, n2 0 ó 1, n mayor de o igual a 2 y L¹, L² ligandos mono- o divalentes,

teniendo al menos un ligando por átomo de Sn el siguiente significado:



con X = O, S, OC(O), OC(S), O(O)S(O)O, O(O)S(O)

25 Y = -R1-N(R2)(R3) o -R1-C(R4)=NR2

R1, R2, R3, R4 son, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, o R2, R3, R4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, R1-X o R2 y R3 o R2 y R1 o R3 y R1 o R4 y R1 o R4 y R2 forman un anillo

30 y siendo los ligandos restantes, independientemente entre sí, -X-Y con el significado previamente mencionado o teniendo el siguiente significado:

restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, halogenuros, hidróxido, restos amida, oxígeno, azufre, R2 o XR2, con especial preferencia, oxígeno, azufre, alcoholatos, tiolatos o carboxilatos.

35 Los procedimientos para la preparación de los compuestos de fórmula I y de fórmula IV se encuentran, entre otros, en: A. A. Selina, S. S. Karlov, E. Kh. Lermontova, G. S. Zaitseva, Chem. Heterocycl. Comp. 2007, 43, 813, R. C. Mehrotra, V. D. Gupta, Indian J. Chem. 1967, 5, 643, y bibliografía citada en su interior.

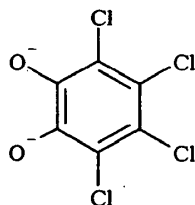
Los catalizadores latentes constituidos por los compuestos de estaño (IV) previamente mencionados se usan preferiblemente en la preparación de compuestos de poliadición de poliisocianato, especialmente poliuretanos.

40 En el caso de los ligandos diferentes del ligando especial se trata de los ligandos conocidos de la química del estaño. Estos ligandos pueden unirse, independientemente entre sí, al estaño parcialmente o exclusivamente por carbono (compuestos de organoestaño/organiolos de estaño). Los restos de hidrocarburo unidos directamente al estaño son preferiblemente restos alquilo saturados con 1 a 30 átomos de carbono, con especial preferencia con 1 a 8 átomos de carbono. Los ligandos también pueden unirse, independientemente entre sí, al estaño exclusivamente por átomos de no carbono (compuestos de estaño inorgánicos). Se prefieren los compuestos de estaño inorgánicos, es decir, los compuestos de estaño sin enlaces estaño-carbono, debido a su menor toxicidad.

45

- 5 En el caso de los ligandos diferentes del ligando especial se trata preferiblemente de puentes de oxígeno, hidróxido, alcoholatos, carboxilatos, tiolatos (respectivamente preferiblemente con 1 a 30 átomos de carbono, con especial preferencia con 1 a 12 átomos de carbono) y halogenuros (preferiblemente cloruro y bromuro), con especial preferencia el enlace de los ligandos se realiza al estaño por oxígeno, por ejemplo, como puente de oxígeno, como hidróxido o en forma de un grupo alcoxi (alcoholato) o como carboxilato.

Ligandos de alcoholato preferidos son MeO-, EtO-, PrO-, iPrO-, BuO-, tBuO-, PhO- y:



Me = resto metilo, Et = etilo, Pr = propilo, iPr = isopropilo, Bu = n-butilo, tBu = terc-butilo, Ph = fenilo

- 10 Ligandos de carboxilato preferidos son formiato, acetato, propanoato, butanoato, pentanoato, hexanoato, etilhexanoato, laurato, lactato y benzoato, con especial preferencia etilhexanoato, laurato y benzoato.

Los compuestos de estaño, como se sabe generalmente, tienden a la oligomerización, de manera que frecuentemente están presentes compuestos de estaño polinucleares o mezclas de compuestos de estaño mono- y polinucleares. En los compuestos de estaño polinucleares, los átomos de estaño están unidos preferiblemente entre sí por átomos de oxígeno.

- 15 Los complejos oligoméricos típicos (compuestos de estaño polinucleares) se forman, por ejemplo, mediante condensación de átomos de estaño por oxígeno o azufre, por ejemplo, $[\text{OSn}(\text{O-R1-N}(\text{R2})\text{-R1-O})]_n$ con $n > 1$. A bajos grados de oligomerización frecuentemente se encuentran oligómeros cíclicos, a mayores grados de oligomerización oligómeros lineales con grupos terminales OH.

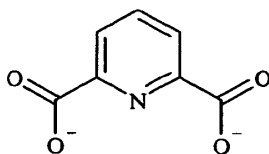
En el ligando especial -X-Y X significa preferiblemente oxígeno, azufre o -O-C(O) -.

- 20 En el caso del ligando especial -X-Y se trata preferiblemente de un ligando en el que X es oxígeno, azufre o -C(O)O-.

En el caso del ligando -X-Y se trata preferiblemente de un ligando en el que X es azufre u oxígeno y Y es -CH₂CH₂N(R)CH₂CH₂S o -CH₂CH₂N(R)CH₂CH₂O con R preferiblemente Me, Et, Bu, tBu, Pr, iPr o Ph.

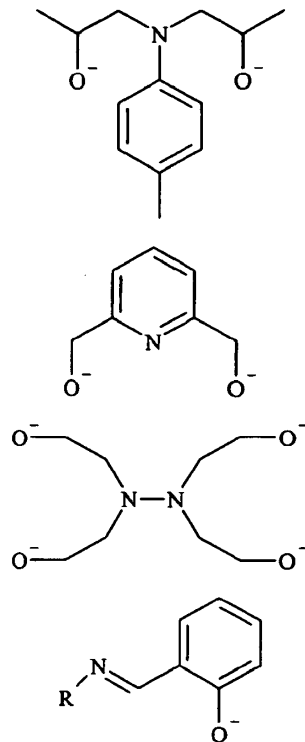
- 25 En el caso del ligando -X-Y se trata preferiblemente de un ligando en el que X es -O-C(O)- y Y es -CH₂-N(R)CH₂C(O)O con R preferiblemente Me, Et, Bu, tBu, Pr, iPr o Ph.

Como ligando especial también se prefiere:

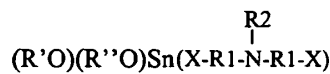


Ligandos X-Y especiales preferidos son:

- 30 Me₂NCH₂CH₂O-, Et₂NCH₂CH₂O-, Me₂NCH₂CH₂(Me)O-, Bu₂NCH₂CH₂O-, Me₂NCH₂CH₂CH₂O-, PhN(H)CH₂CH₂O-, PhN(Et)CH₂CH₂O-, HN[CH₂CH₂O-]₂, -OCH₂CH₂N(H)CH₂CH₂CH₂O-, HN[CH₂CH(Me)O-]₂, MeN[CH₂CH₂O-]₂, BuN[CH₂CH₂O-]₂, PhN[CH₂CH₂O-]₂, MeN[CH₂CH(Me)O-]₂, BuN[CH₂CH(Me)O-]₂, PhN[CH₂CH(Me)O-]₂, N[CH₂CH₂O-]₃, N[CH₂CH(Me)O-]₃,



5 En una variante preferida, el compuesto de estaño está constituido por

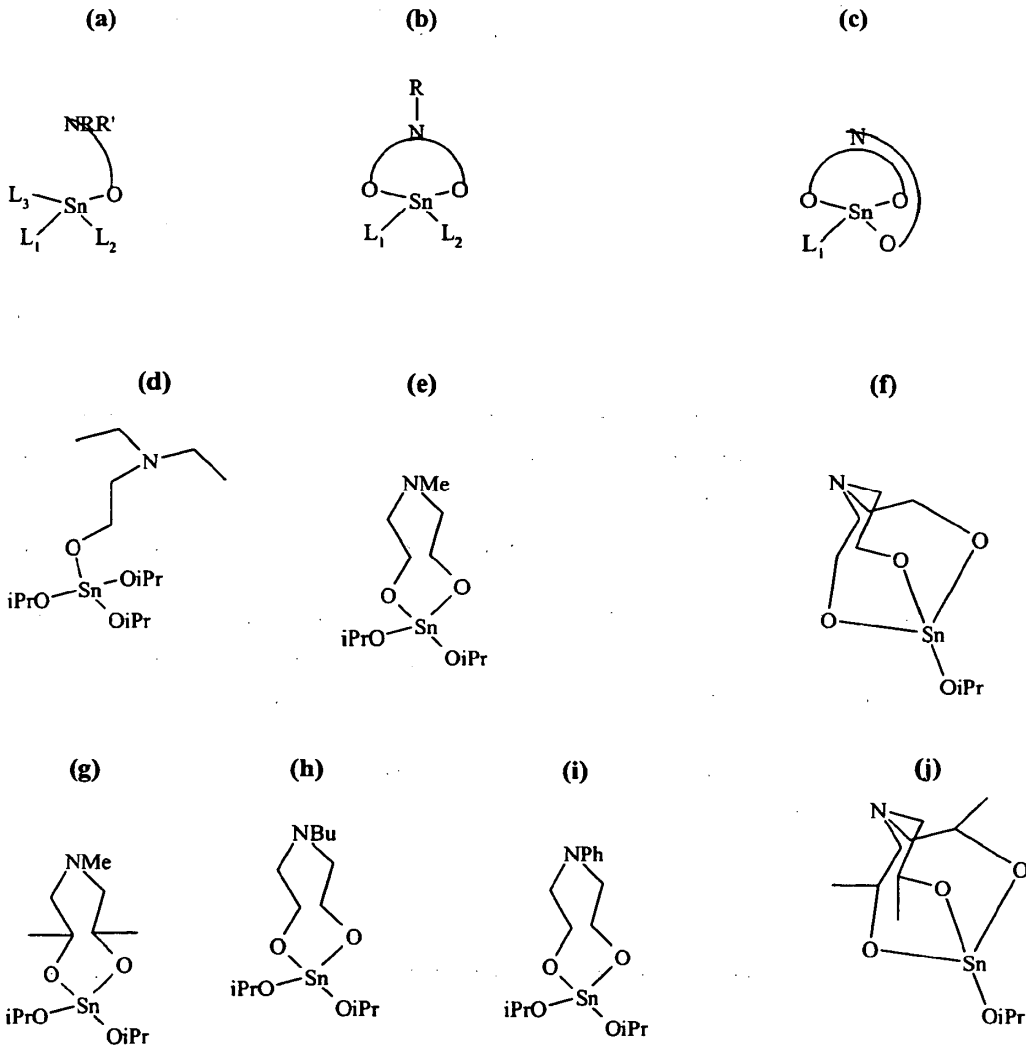


10 con X = O, S, OC(O), preferiblemente O y OC(O), con especial preferencia O, pudiendo ser los restos R' y R'' iguales o diferentes. Los dos restos R1 pueden ser iguales o diferentes y tener el significado anteriormente mencionado. El resto R2 tiene el significado anteriormente mencionado. En una forma de realización especialmente preferida, los restos R' y R'' son idénticos, como también los dos restos R1. En el caso de los restos R' y R'', así como de R2, se trata preferiblemente de restos alquilo. Los restos R1 son preferiblemente $-(CH_2)_n-$, siendo n preferiblemente 2. R2 y R', así como R'', son preferiblemente metilo, butilo, propilo o isopropilo. En lugar de los restos R'O y R''O también puede haber átomos de oxígeno, obteniéndose un compuesto de estaño dinuclear unido por dos puentes de oxígeno. Esto es un caso especial de los compuestos de estaño (IV) oligoméricos descritos [OSn(O-R1-N(R2)-R1-O)]_n con n > 1.

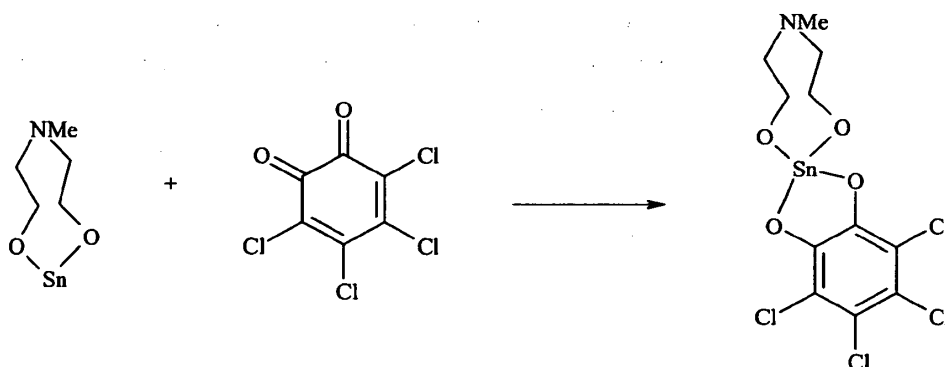
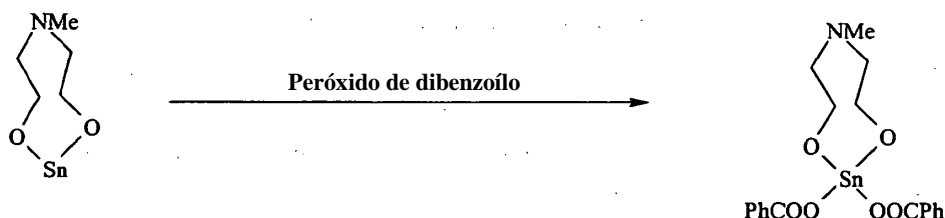
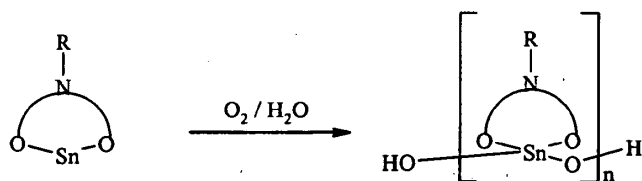
20 En los casos en los que los compuestos de estaño presenten ligandos con restos OH libres, el catalizador puede incorporarse en el producto en la reacción de poliadición de poliisocianato. También puede realizarse una incorporación por grupos NH o NH₂ libres de los ligandos. Una ventaja especial de estos catalizadores incorporables es su comportamiento de empañamiento ("fogging") fuertemente reducido, lo que es especialmente importante en el uso de poliuretanos en el interior del automóvil.

Las siguientes fórmulas la a l_j ilustran algunos ejemplos de realización de los catalizadores latentes usados.

Fórmulas Ia a Ij:

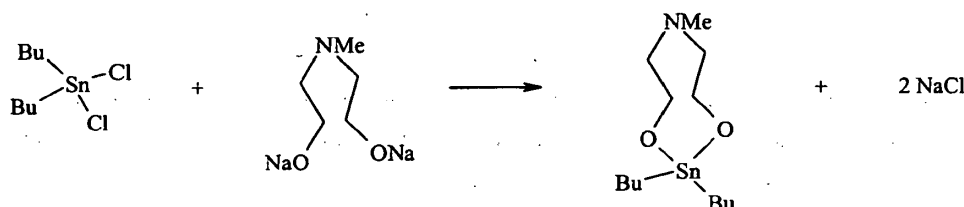
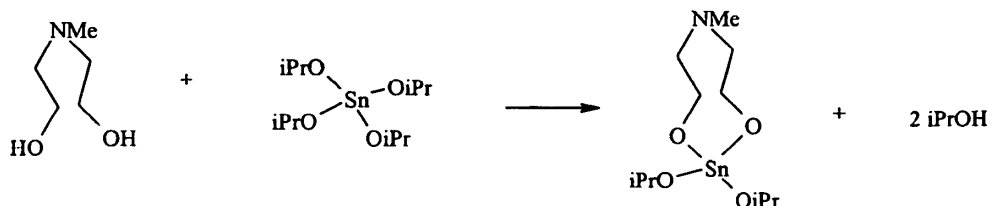


Las fórmulas Ik a In muestran compuestos oligomerizados (por ejemplo, dimerizados). Una ventaja de estas sustancias oligoméricas es su presión de vapor fuertemente reducida. Esto conduce a bajos valores de empañamiento (“fogging”) en el caso de, por ejemplo, los poliuretanos preparados con estos compuestos. Valores de empañamiento (“fogging”) bajos son especialmente muy importantes en el uso de los poliuretanos en la industria del automóvil.



Los compuestos de estaño (II) también pueden oxidarse con halógenos, preferiblemente cloro y boro, dando los compuestos de dihalogenoestaño (IV) correspondientes.

- 5 Además, los compuestos de estaño (IV) pueden obtenerse por un intercambio de ligandos. $\text{Sn}(\text{OR})_4$ con R = alquilo o $\text{Sn}(\text{Hal})_4$ con Hal = Cl, Br o I se hacen reaccionar, por ejemplo, con H-X-Y o M-X-Y (en las que X y Y tienen el significado anteriormente mencionado y M significa sodio, litio o potasio).



- 10 Los poliisocianatos (a) adecuados para la preparación de compuestos de poliadición de poliisocianato, especialmente poliuretanos, son los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos orgánicos en sí conocidos para el experto con al menos dos grupos isocianato por molécula, así como mezclas de los mismos. Ejemplos de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos adecuados son di- o triisocianatos como, por ejemplo, butanodiisocianato, pentanodiisocianato, hexanodiisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (triisocianatononano, TIN) y sistemas cíclicos como, por ejemplo, 4,4'-metileno-bis(ciclohexilisocianato), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI),
- 15 así como ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H_6XDI). Como poliisocianatos aromáticos pueden usarse, por

ejemplo, 1,5-naftalendiisocianato, diisocianatodifenilmetano (2,2'-, 2,4'- y 4,4'-MDI o mezclas de los mismos), diisocianatometilbenceno (2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, TDI) y mezclas industriales de ambos isómeros, así como 1,3-bis(isocianatometil)-benceno (XDI). Además, pueden usarse TODI (3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato), PPDI (1,4-parafenilendiisocianato) y CHDI (ciclohexildiisocianato).

5 Pero además también pueden usarse los productos de reacción en sí conocidos de los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos orgánicos previamente mencionados con estructura de carbodiimida, uretonimina, uretdiona, alofanato, biuret y/o isocianato, así como prepolímeros que se obtienen mediante reacción del poliisocianato con compuestos con grupos reactivos con grupos isocianato.

10 El componente de poliisocianato (a) puede disponerse en un disolvente adecuado. Disolventes adecuados son aquellos que presentan una solubilidad suficiente del componente de poliisocianato y están libres de grupos reactivos con isocianato. Ejemplos de aquellos disolventes son acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona, metilisoamilcetona, diisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, diacetato de etilenglicol, butirólactona, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, metilal, etilal, butilal, 1,3-dioxolano, glicerolformal, benceno, tolueno, n-hexano, ciclohexano, nafta disolvente, acetato de 2-metoxipropilo (MPA).

15 El componente de isocianato puede contener además coadyuvantes y aditivos habituales como, por ejemplo, agentes que mejoran la reología (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, ésteres dibásicos, ésteres de ácido cítrico), estabilizadores (por ejemplo, ácidos de Broenstedt y de Lewis como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, cloruro de benzoílo, ácidos organominerales como fosfato de dibutilo, además ácido adípico, ácido málico, ácido succínico, ácido tartárico o ácido cítrico), agentes protectores contra UV (por ejemplo, 2,6-dibutil-4-metilfenol), agentes protectores contra la hidrólisis (por ejemplo, carbodiimidias estéricamente impedidas), emulsionantes, así como catalizadores (por ejemplo, trialkilaminas, diazabicyclooctano, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, N-alquilmorfolina, octoato de plomo, cinc, estaño, calcio, magnesio, los naftenatos y p-nitrofenolato correspondientes y/o también neodecanoato de mercuriofenilo) y cargas (por ejemplo, creta), dado el caso colorantes incorporables en el poliuretano/la poliurea que posteriormente va a formarse (que también disponen de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff) y/o pigmentos coloreados.

20 Como compuestos reactivos con NCO (b) pueden usarse todos los compuestos conocidos para el experto que presentan una funcionalidad OH o NH media de al menos 1,5. Éstos pueden ser, por ejemplo, dioles de bajo peso molecular (por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,3- o 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol), trioles (por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano) y tetraoles (por ejemplo, pentaeritritol), poliaminas de cadena corta, pero también compuestos polihidroxílicos de mayor peso molecular como polioléteres, poliolésteres, poliolcarbonatos, poliolsiloxanos, poliaminas y poliéter-poliaminas, así como poliolbutadienos.

25 Los polioléteres están accesibles de una manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas de iniciador adecuadas con catálisis básica o uso de compuestos de cianuro de doble metal (compuestos DMC). Moléculas de iniciador adecuadas para la preparación de polioléteres son, por ejemplo, polioles sencillos de bajo peso molecular, agua, poliaminas orgánicas con al menos dos enlaces N-H o mezclas discrecionales de moléculas de iniciador de este tipo. Moléculas de iniciador preferidas para preparar polioléteres mediante alcoxilación, especialmente según el procedimiento de DMC, son especialmente polioles sencillos como etilenglicol, 1,3-propilenglicol y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2-etil-1,3-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, así como ésteres de bajo peso molecular que presentan grupos hidroxilo de polioles de este tipo con ácidos dicarboxílicos del tipo mencionado a modo de ejemplo a continuación o productos de etoxilación o propoxilación de bajo peso molecular de polioles sencillos de este tipo o mezclas discrecionales de alcoholes modificados o no modificados de este tipo. Óxidos de alquileo adecuados para la alcoxilación son especialmente óxido de etileno y/u óxido de propileno que pueden usarse en la alcoxilación en orden discrecional o también en mezcla.

30 35 40 45 50 55 Los poliolésteres pueden prepararse de manera conocida por policondensación de derivados de ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular como, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico, ácido graso trimérico, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido trimelítico, con polioles de bajo peso molecular como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, 1,4-hidroxiacetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2,4-butanotriol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol, o mediante polimerización por apertura de anillo de ésteres de ácido carboxílico cíclicos como ϵ -caprolactona. Además, también pueden policondensarse derivados de ácidos hidroxicarboxílicos como, por ejemplo, ácido láctico, ácido cinámico o ácido ω -hidroxycaproico dando poliolésteres. Pero también pueden usarse

poliolésteres de origen oleoquímico. Los poliolésteres de este tipo pueden prepararse, por ejemplo, por apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasa que contiene ácidos grasos por lo menos parcialmente olefinicamente insaturados con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y por la posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido en polioles de éster alquílico con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

La preparación de poli(acrilato)s adecuados es en sí conocida para el experto. Se obtienen por polimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo o por copolimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo con dado el caso otros monómeros olefinicamente insaturados como, por ejemplo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, estireno, ácido acrílico, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. Monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo adecuados son especialmente acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, la mezcla de isómeros de acrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse por la adición de óxido de propileno a ácido acrílico, así como la mezcla de isómeros de metacrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse por la adición de óxido de propileno a ácido metacrílico. Iniciadores de radicales adecuados son los del grupo de los compuestos azoicos como, por ejemplo, azoisobutironitrilo (AIBN), o del grupo de los peróxidos como, por ejemplo, peróxido de di-terc-butilo.

El componente (b) puede disponerse en un disolvente adecuado. Disolventes adecuados son aquellos que presentan una solubilidad suficiente del componente. Ejemplos de aquellos disolventes son acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona, metilisoamilcetona, diisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, diacetato de etilenglicol, butirolactona, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, metilal, etilal, butilal, 1,3-dioxolano, glicerolformal, benceno, tolueno, n-hexano, ciclohexano, nafta disolvente, acetato de 2-metoxipropilo (MPA). Además, los disolventes también pueden llevar grupos reactivos con isocianatos. Ejemplos de aquellos disolventes reactivos son aquellos que presentan una funcionalidad media de grupos reactivos con isocianatos de al menos 1,8. Éstos pueden ser, por ejemplo, dioles de bajo peso molecular (por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,3- ó 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol), trioles (por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano), pero también diaminas de bajo peso molecular como, por ejemplo, ésteres de ácido poliaspártico.

Las poliéteraminas que pueden usarse como componente (b) son especialmente diaminas o triaminas. Los compuestos de este tipo son comercializados, por ejemplo, por la empresa Huntsman con la denominación Jeffaminas® o por la empresa BASF como poliéteraminas.

Como componente de reticulante o extensor de cadena se usan principalmente polioles o poliaminas de cadena corta. Extensores de cadena típicos son dietiltoluenodiamina (DETDA), 4,4'-metilbis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA), 4,4'-metilbis-(2,6-diisopropil)-anilina (MDIPA), 4,4'-metilbis-(3-cloro-2,6-dietil)-anilina (MCDEA), dimetiltoluenodiamina (DMTDA, Ethacure® 300), N,N'-di(sec-butyl)-amino-bifenilmetano (DBMDA, Unilink® 4200) o N,N'-di-sec-butyl-p-fenilendiamina (Unilink® 4100), 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilmetano (MBOCA), di-p-aminobenzoato de trimetilenglicol (Polacure 740M). También pueden usarse o usarse conjuntamente extensores de cadena amínicos alifáticos. También pueden usarse 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y HQEE (éter di(β-hidroxietílico) de hidroquinona).

El procedimiento para la preparación de los productos de poliadición de poliisocianato puede realizarse en presencia de agentes que mejoran la reología, estabilizadores, agentes protectores contra UV, catalizadores, agentes protectores contra la hidrólisis, emulsionantes, cargas, dado el caso colorantes incorporables (que también disponen de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff) y/o pigmentos coloreados habituales. También se prefiere una adición de zeolitas.

Coadyuvantes y aditivos preferidos son agentes de expansión, cargas, creta, negro de humo o zeolitas, agentes ignífugos, pastas coloreadas, agua, agentes antimicrobianos, agentes que mejoran el flujo, agentes tixotrópicos, agentes de modificación superficial y retardantes en la preparación de los productos de poliadición de poliisocianato. Otros coadyuvantes y aditivos comprenden antiespumantes, emulsionantes, estabilizadores de espuma y reguladores de la celularidad. Una visión general está contenida en G. Oertel, Polyurethane Handbook, 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Munich, 1994, Cap. 3.4.

Antiespumante típicos son fluorocarburos, pentano, ciclopentano, agua y/o dióxido de carbono.

Los catalizadores latentes pueden usarse para la preparación de espumas blandas y rígidas, recubrimientos, adhesivos y sellantes, espumas semirrígidas, espumas integrales, elastómeros de pulverización y de colada, resinas y aglutinantes en la química del poliuretano, así como poliuretanos termoplásticos.

Además, los catalizadores según la invención pueden usarse para la preparación de siliconas y poliésteres.

La invención se explicará más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos:

Ejemplo 1 (Preparación de un catalizador latente 1):

- 5 A partir de una solución de $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ (para la preparación véase A. Zschunke, C. Mügge, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1983, 13, 201) en tolueno (0,18 mol/l), el disolvente se eliminó por destilación a 25 °C en la atmósfera durante 48 h. Inicialmente precipitó un sólido incoloro. En la posterior eliminación por destilación se obtuvo un aceite amarillo. Se añadieron 100 ml de tolueno y luego se eliminó por destilación de nuevo. Se añadieron otros 100 ml de tolueno y de nuevo se eliminaron completamente por destilación. El aceite así obtenido se disolvió en diclorometano. Después de la adición de tolueno precipitó un sólido incoloro con un punto de fusión > 250 °C.

RMN ^{119}Sn (capilar de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$, 23 °C, patrón de Me_4Sn): δ -450 ppm

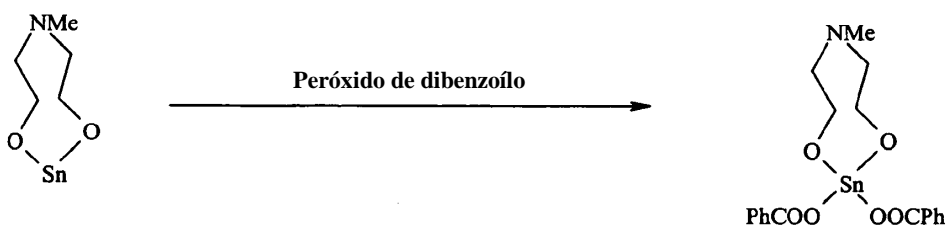
Análisis elemental [% en peso] hall.: C 22,6; H 4,7; N 5,2; Sn 45

En el caso del compuesto 1 se trata de $\text{HO}[\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMeO}]_n\text{H}$ (con $n = 1$ a 2).

- 15 **Ejemplo 2 (Preparación de un catalizador latente 2):**

Una solución de 2,35 g de $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ en 100 ml de diclorometano se hizo reaccionar a temperatura ambiente con 2,42 g de peróxido de dibenzoilo (disuelto en 50 ml de CH_2Cl_2). Se agitó tres horas y a continuación el disolvente se eliminó a vacío. La recristalización en CHCl_3 proporcionó 4,16 g del compuesto 2.

Compuesto 2:



- 20 RMN ^{119}Sn (CDCl_3 , 28 °C, patrón de Me_4Sn): δ -656 ppm

Análisis elemental [% en peso] (calc.) hall.: C (47,73) 46,1; H (4,43) 4,5; N (2,93) 2,8

Definición del tiempo de vertido (vida útil) y el tiempo de desmoldeo en la preparación de poliuretano (PUR):

- 25 El tiempo de vertido es el tiempo después del cual la mezcla de reacción de PUR cambia significativamente el comportamiento de flujo al verterse sobre una plancha de acero plana debido a un notorio aumento de la viscosidad.

El tiempo de desmoldeo es el tiempo después del cual la probeta de ensayo de PUR puede expulsarse manualmente del cilindro de acero sin deformación.

Ejemplo 3 (Preparación de PUR con el catalizador 1):

- 30 400 g de Desmodur® MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de NCO del 19,2 %) se mezclaron con 340 g de Baytec® VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 60 g de 1,4-butanodiol y 0,38 g (0,047 % en peso) del catalizador 1 a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 60 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm). Se extrajo la probeta.

- 35 **Ejemplo 4 (Preparación de PUR con el catalizador 2):**

400 g de Desmodur® MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de NCO del 19,2 %) se mezclaron con 340 g de Baytec® VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 60 g de 1,4-butanodiol y 0,32 g (0,04 % en peso) del catalizador 2 a 50 °C en una lata de

hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 60 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm). Se extrajo la probeta.

5 **Ejemplo comparativo 5 (con Thorcat 535 (80 % de neodecanoato de fenil-Hg, 20 % de ácido neodecanoico; empresa Thor Especialidades S.A.) como catalizador):**

10 400 g de Desmodur[®] MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, NCO 19,2 %) se mezclaron con 340 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 60 g de 1,4-butanodiol y 0,56 g (0,07 % en peso) de Thorcat 535 a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 60 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm).

Ejemplo comparativo 6 (con 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) como catalizador):

15 400 g de Desmodur MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, NCO 19,2 %) se mezclaron con 340 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 60 g de 1,4-butanodiol y 0,20 g (0,025 % en peso) de DABCO a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 60 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm).

Ejemplo comparativo 7 (con Sn(OCH₂CH₂)₂NMe como catalizador):

20 400 g de Desmodur MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de NCO del 19,2 %) se mezclaron con 340 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 60 g de 1,4-butanodiol y 0,016 g (0,002 % en peso) de Sn(OCH₂CH₂)₂NMe a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 60 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm).

Ejemplo comparativo 8 (con DBTL (dilaurato de dibutilestaño) como catalizador):

25 400 g de Desmodur MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, NCO 19,2 %) se mezclaron con 340 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 60 g de 1,4-butanodiol y 0,02 g (0,0025 % en peso) de DBTL a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 60 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm).

30 **Ejemplo comparativo 9 (con DBTL y N-metildietanolamina (1:1) como catalizador):**

35 400 g de Desmodur MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, NCO 19,2 %) se mezclaron con 340 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 60 g de 1,4-butanodiol y 0,032 g (0,004 % en peso) de DBTL y N-metildietanolamina (1:1) a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 60 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm).

Ejemplo comparativo 10 (con DABCO DC-2 (empresa Air Products Chemicals Europe B.V.) como catalizador):

40 400 g de Desmodur MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, NCO 19,2 %) se mezclaron con 340 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 60 g de 1,4-butanodiol y 0,016 g (0,002 % en peso) de DABCO DC-2 a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 60 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm).

Tabla 1:

	Catalizador [% en peso]	Tiempo de vertido [s]	Desmoldeo [min]	Dureza Shore A
Ejemplo 3	0,047	190	11	91
Ejemplo 4	0,04	200	9	91

Comparación 5	0,07	190	24	92
Comparación 6	0,004	200	23	92
Comparación 7	0,002	180	18	92
Comparación 8	0,0025	190	22	92
Comparación 9	0,004	185	21	93
Comparación 10	0,002	190	23	93

La dureza se midió después de 72 h a temperatura ambiente según DIN 53505.

A partir de los datos puede extraerse que en los ejemplos según la invención los tiempos de desmoldeo más cortos se obtienen a tiempos de vertido muy largos.

- 5 En la Comparación 5 se usó un catalizador de mercurio habitual y común, en la Comparación 6 un catalizador típico basado en una amina terciaria, en la Comparación 7 un catalizador de estaño (II), en la Comparación 8 un catalizador de estaño (IV) típico, en la Comparación 9 una combinación del catalizador de la Comparación 8 con una amina y en la Comparación 10 un catalizador de estaño (IV) con ligandos DABCO.

Ejemplo comparativo 11 (sin catalizador):

- 10 38,1 g de Desmodur® N3390BA (poliisocianato de HDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de NCO del 19,6 %) se mezclaron con 100 g de Desmophen® A870BA (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de OH del 2,95 %). La viscosidad se midió como tiempo de derrame directamente después de la mezcla, después de 60 min, después de 120 min y después de 240 min (DIN 53 211, vaso de derrame DIN de 4 mm a 23 °C). Se determinaron los tiempos de secado T1, T2, T3 y T4 según DIN 53 150 a un almacenamiento a temperatura ambiente y un almacenamiento a 60 °C, así como las durezas del péndulo [amortiguamiento del péndulo König (DIN EN ISO 1522)] después de 7d.

Ejemplo comparativo 12 (con dilaurato de dibutilestaño como catalizador):

- 20 38,1 g de Desmodur® N3390BA (poliisocianato de HDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de NCO del 19,6 %) se mezclaron con 100 g de Desmophen® A870BA (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de OH del 2,95 %) y 3,2 g de dilaurato de dibutilestaño (1 % en peso en acetato de butilo). La viscosidad se midió como tiempo de derrame directamente después de la mezcla, después de 60 min, después de 120 min y después de 240 min (DIN 53 211, vaso de derrame DIN de 4 mm a 23 °C). Se determinaron los tiempos de secado T1, T2, T3 y T4 según DIN 53 150 a un almacenamiento a temperatura ambiente y un almacenamiento a 60 °C, así como las durezas del péndulo [amortiguamiento del péndulo König (DIN EN ISO 1522)] después de 7d.

Ejemplo 13 (con catalizador 1):

- 25 38,1 g de Desmodur® N3390BA (poliisocianato de HDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de NCO del 19,6 %) se mezclaron con 100 g de Desmophen® A870BA (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, OH 2,95 %) y 2,9 g de catalizador 1 (10 % en peso en diclorometano). La viscosidad se midió como tiempo de derrame directamente después de la mezcla, después de 60 min, después de 120 min y después de 240 min (DIN 53 211, vaso de derrame DIN de 4 mm a 23 °C). Se determinaron los tiempos de secado T1, T2, T3 y T4 según DIN 53 150 a un almacenamiento a temperatura ambiente y un almacenamiento a 60 °C, así como las durezas del péndulo [amortiguamiento del péndulo König (DIN EN ISO 1522)] después de 7d.

Tabla 2:

	<u>Comparación 11</u>	<u>Comparación 12</u>	<u>Ejemplo 13</u>
<u>Tiempos de derrame a TA [s]</u>			
0h	19	19	18
1h	20	26	20

2h	21	38	23
4h	22	57	25
Tiempos de secado a TA [h]			
T1	2	2	2
T2	7	5	7
T3	7	7	7
T4	7	7	7
Tiempos de secado a 60 °C [h]			
T1	0	0	0
T2	4	0	1
T3	5	0	3
T4	6	1	4
Durezas del péndulo (almacenamiento a 60 °C) [s]			
7d	198	177	186

- 5 A partir de los tiempos de derrame puede extraerse que en el Ejemplo 13 el catalizador 1 sólo desarrolla una actividad catalítica extremadamente baja a temperatura ambiente en comparación con DBTL. A partir de los tiempos de secado puede extraerse que a temperatura ambiente el catalizador 1 no desarrolla ninguna actividad catalítica notoria en comparación con DBTL; por el contrario, a 60 °C desarrolla una actividad catalítica significativa.

Ejemplo 14 (Preparación de un catalizador latente 3):

- 10 5,20 g de 5-*terc*-butil-(5-aza-2,8-dioxa-1-estanno)-ciclooctano se disolvieron en 200 ml de benceno. A la solución se añadieron gota a gota 25 ml de una solución de cloro en tetraclorometano (6,3 g / 100 ml). Precipitó un sólido en la solución. Después de eliminar el disolvente a vacío se obtuvo 5-*terc*-butil-(5-aza-2,8-dioxa-1-estanno-1,1-dicloro)-ciclooctano (compuesto 3, $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N-tBu}$) como sólido incoloro con rendimiento cuantitativo.

RMN ^1H (300,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,13$ (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{-C-N}$), 2,06 (dd, 2H, N- CH_2), 2,92 (s, 2H, N- CH_2), 4,09 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4,40 ppm (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75,47 MHz, C_6D_6): $\delta = 27,1$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{-C-N}$), 53,6 (s, N- CH_2), 57,1 (s, N- CH_2), 62,2 ppm (s, 2x $\text{CH}_2\text{-O}$).

Ejemplo 15 (Preparación de un catalizador latente 4):

- 15 El compuesto 4 ($\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N-Me}$) se preparó a partir de 5-metil-(5-aza-2,8-dioxa-1-estanno)-ciclooctano análogamente al protocolo de síntesis para el catalizador 3 (Ejemplo 14).

Ejemplo 16 (Preparación de PUR con el catalizador $(\text{iPrO})_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$, preparado mediante reacción de $(\text{iPrO})_4\text{Sn}$ con N-metildietanolamina):

- 20 280 g de Desmodur[®] MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de NCO del 19,2 %) se mezclaron con 470 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 30 g de 1,4-butanodiol y 1,40 g (0,179 % en peso) de catalizador a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 80 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm). Se extrajo la probeta.

- 25 **Ejemplo 17 (Preparación de PUR con el catalizador 3):**

280 g de Desmodur[®] MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de NCO del 19,2 %) se mezclaron con 470 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice

de OH: 64 mg de KOH/g), 30 g de 1,4-butanodiol y 0,75 g (0,096 % en peso) del catalizador 3 a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 80 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm). Se extrajo la probeta.

5 **Ejemplo 18 (Preparación de PUR con el catalizador 4):**

10 280 g de Desmodur[®] MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de NCO del 19,2 %) se mezclaron con 470 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 30 g de 1,4-butanodiol y 1,0 g (0,128 % en peso) del catalizador 4 a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 80 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm). Se extrajo la probeta.

Ejemplo comparativo 19 (con Thorcat 535 (80 % de neodecanoato de fenil-Hg, 20 % de ácido neodecanoico; empresa Thor Especialidades S.A.) como catalizador):

15 280 g de Desmodur[®] MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, NCO 19,2 %) se mezclaron con 470 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 30 g de 1,4-butanodiol y 0,3 g (0,038 % en peso) de Thorcat 535 a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 80 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm). Se extrajo la probeta.

20 **Ejemplo comparativo 20 (con 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) como catalizador):**

25 280 g de Desmodur MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, NCO 19,2 %) se mezclaron con 470 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 30 g de 1,4-butanodiol y 0,024 g (0,003 % en peso) de DABCO a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 80 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm). Se extrajo la probeta.

Ejemplo comparativo 21 (con Sn(OCH₂CH₂)₂NMe como catalizador):

30 280 g de Desmodur MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de NCO del 19,2 %) se mezclaron con 470 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 30 g de 1,4-butanodiol y 0,015 g (0,0019 % en peso) de Sn(OCH₂CH₂)₂NMe a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 80 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm). Se extrajo la probeta.

Ejemplo comparativo 22 (con DBTL (dilaurato de dibutilestaño) como catalizador):

35 280 g de Desmodur MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, NCO 19,2 %) se mezclaron con 470 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 30 g de 1,4-butanodiol y 0,03 g (0,0038 % en peso) de DBTL a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 80 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm). Se extrajo la probeta.

40 **Ejemplo comparativo 23 (con DABCO DC-2 (empresa Air Products Chemicals Europe B.V.) como catalizador):**

45 280 g de Desmodur MS 192 (prepolímero de MDI de la empresa Bayer MaterialScience AG, NCO 19,2 %) se mezclaron con 470 g de Baytec[®] VP.PU 20GE12 (poliol de la empresa Bayer MaterialScience AG, índice de OH: 64 mg de KOH/g), 30 g de 1,4-butanodiol y 0,015 g (0,0019 % en peso) de DABCO DC-2 a 50 °C en una lata de hojalata de 1,5 l (diámetro: 120 mm, altura: 135 mm). La mezcla se vertió en un cilindro de acero hueco acondicionado térmicamente a 80 °C y provisto de agente antiadherente (Indrosil 2000) (diámetro: 40 mm, altura: 80 mm). Se extrajo la probeta.

Tabla 3:

	Catalizador [% en peso]	Tiempo de vertido [s]	Desmoldeo [min]	Dureza Shore A
Ejemplo 16	0,179	240	10	71
Ejemplo 17	0,096	240	19	72
Ejemplo 18	0,128	310	17	72
Comparación 19	0,038	230	18	73
Comparación 20	0,003	260	90	72
Comparación 21	0,0019	230	75	72
Comparación 22	0,0038	240	100	73
Comparación 23	0,0019	250	100	72

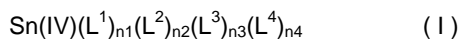
La dureza se midió después de 72 h a temperatura ambiente según DIN 53505.

- 5 A partir de los datos puede extraerse que a tiempos de vertido aproximadamente iguales en los ejemplos según la invención se obtienen tiempos de desmoldeo que se encuentran en el intervalo del mejor catalizador comercial (catalizador de mercurio) o por debajo. En el Ejemplo 18, a tiempo de vertido claramente prolongado en comparación con el catalizador de mercurio (Comparación 19), se alcanza prácticamente el mismo tiempo de desmoldeo.
- 10 En la Comparación 19 se usó un catalizador de mercurio habitual y común, en la Comparación 20 un catalizador típico basado en una amina terciaria, en la Comparación 21 un catalizador de estaño (II), en la Comparación 22 un catalizador de estaño (IV) típico y en la Comparación 23 un catalizador de estaño (IV) con ligandos DABCO.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de productos de poliadición de poliisocianato con buenas propiedades mecánicas haciendo reaccionar

5 poliisocianatos (a) con compuestos reactivos con NCO (b) en presencia de catalizadores latentes (c) y dado el caso catalizadores adicionales distintos de (c) y/o activadores con adición de dado el caso agentes de expansión, dado el caso cargas y/o materiales de fibra y dado el caso coadyuvantes y/o aditivos, caracterizado porque como catalizadores latentes se usan compuestos de estaño mononucleares tetravalentes de fórmula I con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre



10 con n_1, n_2, n_3, n_4 0 ó 1 y L^1, L^2, L^3, L^4 ligandos mono-, bi-, tri- o tetravalentes

o compuestos de estaño polinucleares tetravalentes basados en éstos, teniendo al menos un ligando por átomo de Sn el siguiente significado:



con $X = O, S, OC(O), OC(S), O(O)S(O)O, O(O)S(O)$

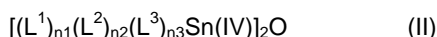
15 $Y = -R_1-N(R_2)(R_3)$ o $-R_1-C(R_4)=NR_2$

R_1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, o R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, R_1-X o R_2 y R_3 o R_2 y R_1 o R_3 y R_1 o R_4 y R_1 o R_4 y R_2 forman un anillo

20 y siendo los ligandos restantes, independientemente entre sí, $-X-Y$ con el significado previamente mencionado o teniendo el siguiente significado:

restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, halogenuros, hidróxido, restos amida, oxígeno, azufre, R_2 o XR_2 .

25 2.- Compuestos de estaño tetravalentes dinucleares de fórmula II con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre por átomo de Sn



con n_1, n_2 0 ó 1 y L^1, L^2, L^3 ligandos mono-, bi- o trivalentes,

teniendo al menos un ligando por átomo de Sn el siguiente significado:

30 $-X-Y$

con $X = O, S, OC(O), OC(S), O(O)S(O)O, O(O)S(O)$

$Y = -R_1-N(R_2)(R_3)$ o $-R_1-C(R_4)=NR_2$

35 R_1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, o R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, R_1-X o R_2 y R_3 o R_2 y R_1 o R_3 y R_1 o R_4 y R_1 o R_4 y R_2 forman un anillo

y siendo los ligandos restantes $-X-Y$ con el significado previamente mencionado o teniendo el siguiente significado:

40 restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, halogenuros, hidróxido, restos amida, oxígeno, azufre, R_2 o XR_2 .

3.- Procedimiento para la preparación de compuestos de estaño tetravalentes dinucleares de fórmula II según la reivindicación 2 con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre por átomo de Sn, caracterizado porque se preparan a partir de compuestos de Sn (IV) mono- o

polinucleares por un intercambio de ligandos.

4.- Compuestos de estaño tetravalentes di- o polinucleares de fórmula III con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre por átomo de Sn



5 con n_1, n_2 0 ó 1, n mayor de o igual a 2 y L^1, L^2 ligandos mono- o divalentes,

teniendo al menos un ligando por átomo de Sn el siguiente significado:



con $X = O, S, OC(O), OC(S), O(O)S(O)O, O(O)S(O)$

$Y = -R_1-N(R_2)(R_3)$ o $-R_1-C(R_4)=NR_2$

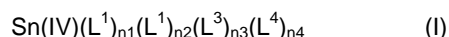
10 R_1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, o R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, R_1-X o R_2 y R_3 o R_2 y R_1 o R_3 y R_1 o R_4 y R_1 o R_4 y R_2 forman un anillo

y siendo el ligando restante $-X-Y$ con el significado previamente mencionado o teniendo el siguiente significado:

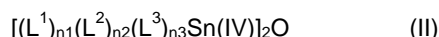
15 resto de hidrocarburo saturado o insaturado, cíclico o acíclico, ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido, dado el caso interrumpido por heteroátomos, halogenuro, hidróxido, restos amida, oxígeno, azufre, R_2 o XR_2 .

5.- Procedimiento para la preparación de compuestos de estaño tetravalentes di- o polinucleares de fórmula III según la reivindicación 4 con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre por átomo de Sn, caracterizado porque se preparan a partir de compuestos de estaño (II) mono- o polinucleares correspondientes por oxidación con oligomerización simultánea o a partir de compuestos de Sn (IV) mono- o polinucleares correspondientes por un intercambio de ligandos.

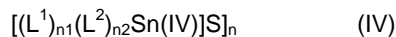
25 6.- Catalizadores latentes constituidos por compuestos de estaño mononucleares tetravalentes de fórmula I con por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre o por compuestos de estaño tetravalentes di- o polinucleares de fórmulas II, III o IV con respectivamente por lo menos un ligando que contiene al menos un nitrógeno unido por al menos un átomo de oxígeno o de azufre por átomo de Sn



con n_1, n_2, n_3, n_4 0 ó 1 y L^1, L^2, L^3, L^4 ligandos mono-, bi-, tri- o tetravalentes



30 con n_1, n_2 0 ó 1 y L^1, L^2, L^3 ligandos mono-, bi- o trivalentes



con n_1, n_2 0 ó 1, n mayor de o igual a 2 y L^1, L^2 ligandos mono- o divalentes,

teniendo al menos un ligando por átomo de Sn el siguiente significado:

35 $-X-Y$

con $X = O, S, OC(O), OC(S), O(O)S(O)O, O(O)S(O)$

$Y = -R_1-N(R_2)(R_3)$ o $-R_1-C(R_4)=NR_2$

40 R_1, R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, o R_2, R_3, R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno, R_1-X o R_2 y R_3 o R_2 y R_1 o R_3 y R_1 o R_4 y R_1 o R_4 y R_2 forman un anillo

y siendo los ligandos restantes, independientemente entre sí, $-X-Y$ con el significado previamente mencionado o

teniendo el siguiente significado:

restos de hidrocarburo saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, dado el caso interrumpidos por heteroátomos, halogenuros, hidróxido, restos amida, oxígeno, azufre, R2 o XR2.

- 5 7.- Uso de los catalizadores latentes según la reivindicación 6 para la preparación de productos de poliadición de poliisocianato.