

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 429**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01)

C07D 229/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2003 E 03762603 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 1521789**

54 Título: **Isocianatos que presentan grupos uretdiona**

30 Prioridad:

04.07.2002 DE 10230063

17.09.2002 DE 10243029

17.09.2002 DE 10243030

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

11.05.2015

73 Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH

(100.0%)

Alfred-Nobel-Strasse 10

40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

LAAS, HANS-JOSEF;

HALPAAP, REINHARD;

RICHTER, FRANK y

KÖCHER, JÜRGEN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 535 429 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

Isocianatos que presentan grupos uretdiona

5 La invención se refiere a nuevos compuestos que presentan grupos uretdiona, a un procedimiento para su preparación mediante dimerización de mono- y/o diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios en presencia de catalizadores de oligomerización de tipo sal, que contienen en el anión estructuras de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato, así como al uso de uretdionapoliisocianatos obtenidos según este procedimiento a partir de tales mono- y/o diisocianatos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios como componentes de partida para plásticos de poliuretano, de forma particular como componentes isocianato para la preparación de reticulantes de pintura en polvo de uretdiona.

10 Se conoce la preparación de poliisocianatos con estructura de uretdiona mediante dimerización catalítica y dado el caso al mismo tiempo trimerización de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos monoméricos. Se encuentra una revisión global de los procedimientos de dimerización técnicamente relevantes del estado de la técnica y de los catalizadores o sistemas de catalizador usados a este respecto en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200.

15 Entre los uretdionapoliisocianatos insensibles a la luz son de gran interés dimerizados lineales, es decir, dimerizados libres de grupos isocianurato, de forma particular diisocianatos cicloalifáticos. Estos representan preferiblemente compuestos de partida para la preparación de reticulantes de pintura en polvo de poliuretano (PUR) sin agentes de bloqueo (por ejemplo, documentos EP-A 45 996, EP-A 639 598 o EP-A 669 353).

20 Mientras que para la dimerización catalítica lineal de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, que presentan al menos un grupo isocianato unido primario, como por ejemplo 1,6-diisocianatohexano (HDI) o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato; LPDI), existen diversos procedimientos (por ejemplo, documentos EP-A 45 995, EP-A 317 744, EP-A 735 027 y EP-A 896 973), que son parcialmente de uso a escala industrial en la preparación de reticulantes de pintura en polvo, no se conocen hasta la fecha uretdionapoliisocianatos sin grupos isocianurato a partir de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios. Los catalizadores de dimerización habituales muestran frente a los diisocianatos ninguna o solo poca actividad, no pudiendo prepararse con su ayuda ni con uso de concentraciones de catalizador muy altas dimerizados correspondientes o solo en rendimiento progresivamente bajo.

30 Si bien en algunas de las publicaciones citadas para la dimerización catalítica de isocianatos, por ejemplo, en los documentos EP-A 178 520, DE-A 34 20 114, EP-A 317 744 o EP-A 896 973, también se citan diisocianatos como 2,4'- o 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 1,3- o 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3-diisocianatociclobutano o 1,3-diisocianato-2(4)-metilciclohexano como posibles compuestos de partida, no se describieron en ningún caso concretamente uretdionapoliisocianatos a partir de diisocianatos cicloalifáticos, que no presentan grupos isocianato unidos primarios, debido a la actividad fallida de los catalizadores de dimerización conocidos hasta ahora.

35 Fue por tanto objetivo de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento para la preparación de uretdionapoliisocianatos a partir de mono- y/o diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios, que con uso de catalizadores de alta reactividad y selectivos den productos lo más lineales posible, preferiblemente sin grupos isocianurato, como son necesarios como componentes de partida para reticulantes de pintura en polvo de uretdiona.

40 Son objeto de la presente invención compuestos que presentan grupos uretdiona que se obtienen mediante dimerización de mono- y/o diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios con una proporción molar en estructuras isocianurato, referido a la suma de grupos uretdiona e isocianurato, como máximo de 10 %.

45 Es objetivo de la presente invención también un procedimiento para la dimerización de compuestos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios, en el que se hacen reaccionar mono- y/o diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos como compuestos de partida, exclusivamente con grupos NCO unidos a átomos de C secundarios o terciarios en presencia de al menos un catalizador de oligomerización de tipo sal, que contiene en el anión estructuras de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato.

50 Es objetivo de la invención también el uso de uretdionapoliisocianatos obtenidos según este procedimiento a partir de diisocianatos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios como componentes de partida para la preparación de reticulantes de pintura en polvo de uretdiona.

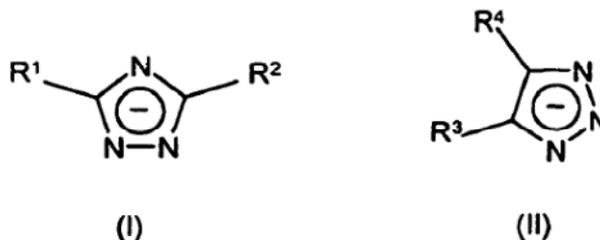
55 Compuestos de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención son mono- y diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos discrecionales exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios, que se pueden preparar según procedimientos discrecionales, por ejemplo, mediante fosgenación o por vía sin fosgeno, por ejemplo mediante escisión de uretano. La designación de alifático o cicloalifático se refiere a este respecto solo al tipo de átomos de carbono que portan grupos isocianato, es decir, pueden estar presentes en cualquier caso en la molécula también estructuras aromáticas. Isocianatos de partida adecuados son, por ejemplo, monoisocianatos como 2-isocianatopropano, 2-isocianato-2-metilpropano, isocianato-ciclohexano, 1-isocianato-4-isopropenil-1-

5 metilciclohexano, 4-(1-isocianato-1-metiletil)-1-metil-1-ciclohexeno, 1,3-dimetil-5-isocianatoadamantano o 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-isopropenilbenceno (TMT), o diisocianatos como 1,3- o 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3 -diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1,8-diisocianato-p-mentano, 4,4'-diisocianato-1,1'-dicrolohexil-, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-dicrolohexil-, 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetrametil-1,1'-dicrolohexil-, 4,4'-diisocianatodicrolohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildicrolohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildicrolohexil-metano, 1,3-diisocianatoadamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI), bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenil)-carbonato así como mezclas discrecionales de tales mono- y diisocianatos. Otros isocianatos de partida igualmente adecuados.

10 exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios se encuentran además, por ejemplo, en Justus Liebigs Annalen der Chemie tomo 562 (1949) páginas 75 - 136.

15 Isocianatos de partida preferidos para el procedimiento de acuerdo con la invención son diisocianatos del tipo citado explícitamente previamente. Compuestos de partida especialmente preferidos son 4,4'-diisocianatodicrolohexilmetano, 1,3- ó 1,4-diisocianatociclohexano o TMXDI. Es muy especialmente preferido el isocianato de partida 4,4'-diisocianatodicrolohexilmetano.

Como catalizadores de oligomerización se tienen en cuenta en el procedimiento de acuerdo con la invención compuestos de tipo sal, que contienen en el anión estructuras de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato. A este respecto se trata de compuestos que contienen en el anión estructuras de triazolato de fórmula general (I) y/o (II)



20 en las que

R^1, R^2, R^3 y R^4

representan restos iguales o distintos y son respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno del grupo de flúor, cloro o bromo o un grupo nitro, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido, que contiene hasta 20 átomos de carbono y dado el caso contienen hasta 3 heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno y dado el caso puede estar sustituido con átomos de halógeno o grupos nitro,

25

y en las que

R^3 y R^4

en la fórmula (II) pueden formar junto con los átomos de carbono del anillo de cinco miembros de 1,2,3-triazolato anillos condensados con 3 a 6 átomos de carbono.

30 Catalizadores de oligomerización preferidos son aquellos que contienen en el anión estructuras de triazolato de fórmula general (I), en la que

R^1 y R^2

representan restos iguales o distintos y son respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno del grupo de flúor, cloro o bromo o un grupo nitro, un resto alifático o cicloalifático saturado, un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido, que está sustituido hasta con 12 átomos de carbono y contiene dado el caso hasta 3 heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno y dado el caso está sustituido con átomos de halógeno o grupos nitro.

35

Como catalizadores de oligomerización son igualmente preferidos aquellos que contienen en el anión estructuras de triazolato de fórmula general (II), en la que

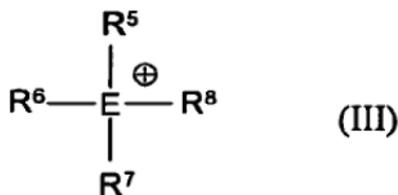
R^3 y R^4

representan restos iguales o diferentes y son respectivamente un átomo de hidrógeno un átomo de halógeno del grupo de flúor, cloro o bromo o un grupo nitro, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido, que contiene hasta 12 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno y dado el caso puede estar sustituido con átomos de halógeno o grupos nitro, y también pueden formar junto con los átomos de carbono del anillo de cinco miembros de 1,2,3-triazolato anillos condensados con 3 a 6 átomos de carbono.

45

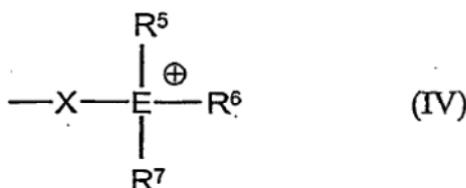
Son especialmente preferidos catalizadores de oligomerización para el procedimiento de acuerdo con la invención sales de 1,2,4-triazol, de 1,2,3-triazol y/o de 1,2,3-benzotriazol.

Como contraiones para los aniones de triazolato catalíticamente activos los catalizadores que se usan de acuerdo con la invención pueden contener cationes discrecionales. A modo de ejemplo son de citar aquí cationes alcalinos como Li^+ , Na^+ y K^+ , cationes alcalinotérreos como Mg^{2+} y Ca^{2+} así como cationes de amonio de fosfonio, de fórmula general (III),



5 en la que
 E representa nitrógeno o fósforo,
 R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan restos iguales o distintos y son respectivamente un átomo de hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido, que contiene hasta 20 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno y dado el caso puede estar sustituido con átomos de halógeno o grupos hidroxilo,

y en la que
 R^8 puede representan también un resto de fórmula (IV)



15 en la que
 X significa un resto de doble enlace, alifático, cicloalifático, aralifático o aromático dado el caso sustituido con hasta 12 átomos de carbono y
 R^5 , R^6 , R^7 y R^8 tienen el significado indicado anteriormente.

20 Son cationes preferidos iones alcalinos o cationes de amonio o de fosfonio monovalentes, de fórmula general (III), en la que

E representa nitrógeno o fósforo y
 R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan restos iguales o distintos y significan respectivamente un resto alifático o cicloalifático saturado, un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido con hasta 18 átomos de carbono.

Los compuestos de tipo sal usados como catalizadores de oligomerización en el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden adquirir comercialmente en parte, por ejemplo, en forma de sus sales de sodio, o bien se pueden obtener fácilmente según procedimientos de laboratorio habituales.

30 Estos catalizadores se tienen en cuenta en el procedimiento de acuerdo con la invención en general en cantidades de 0,01 a 3 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 2 % en peso, referido a la cantidad de isocianato molecular usada. La adición a la mezcla de reacción se pueden realizar en masa; sin embargo dado el caso se pueden usar los catalizadores también disueltos en un disolvente orgánico adecuado. El grado de dilución de las soluciones de catalizador se puede seleccionar libremente a este respecto dentro de un intervalo muy amplio. Son catalíticamente efectivas soluciones a partir de una concentración de 0,01 % en peso.

35 Disolventes de catalizador adecuados son, por ejemplo, disolventes inertes frente a grupos isocianato como, por ejemplo, hexano, tolueno, xileno, clorobenceno, éster etílico de ácido acético, éster butílico de ácido acético, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, acetato de etilenglicolmonometil- o -etiléter, acetato de dietilenglicol-etil- y -butiléter, acetato de propilenglicolmonometiléter, acetato de 1-metoxi-propilo-2, acetato de 3-metoxi-n-butilo, diacetato de propilenglicol, acetona, metil-etilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, lactona, como β -propiolactona, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona y ϵ -metilcaprolactona, pero también disolvente como N-

metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, carbonato de 1,2-propileno, cloruro de metileno, dimetilsulfóxido, fosfato de trietilo o mezclas discrecionales de tales disolventes.

En caso que se usen principalmente disolventes de catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención, estos son preferiblemente aquellos que portan grupos reactivos frente a isocianatos y se incorporan al producto de reacción. Ejemplos de tales disolventes son alcoholes simples mono- o polihidroxílicos como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, n-hexanol, 2-etil-1-hexanol, etilenglicol, propilenglicol, los butanodiolos isoméricos, 2-etil-1,3-hexanodiol o glicerina; eteralcoholes, como, por ejemplo, 1-metoxi-2-propanol, 3-etil-3-hidroximetil-oxetano, alcohol tetrahidrofurfurílico, etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, etilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonobutiléter, dietilenglicol, dipropilenglicol o también polietilenglicoles de alto peso molecular líquidos, polipropilenglicoles, polietilen/polipropilenglicoles mixtos así como sus monoalquiléter; esteralcoholes, como, por ejemplo, monoacetato de etilenglicol, monolaurato de propilenglicol, mono- y diacetato de glicerina, monobutirato de glicerina o monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol; alcoholes insaturados como, por ejemplo, alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetil-alílico o alcohol oleínico; alcoholes aralifáticos como, por ejemplo, alcohol bencílico; amidas monosustituidas en el N, como, por ejemplo, N-metilformamida, N-metilacetamida, cianoacetamida o 2-pirrolidinona o mezclas discrecionales de tales disolventes.

Dado el caso, de forma particular en el caso de reacción de diisocianatos, se interrumpe la reacción de oligomerización en el procedimiento de acuerdo con la invención en el grado de conversión deseado, por ejemplo si ha reaccionado de 10 a 60 % de los grupos isocianato presentes originalmente en la mezcla de partida, con ayuda de venenos de catalizador adecuados. Tales venenos de catalizador son, por ejemplo, ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico, ácido fosforoso o ácido fosfórico, cloruros de ácido como cloruro de acetilo, cloruro de benzilo o dicloruro de isoftaloilo, ácidos sulfónicos y ésteres de ácido sulfónico como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido perfluorobutanosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, éster metílico del ácido p-toluenosulfónico y éster etílico del ácido p-tolueno-sulfónico, fosfatos de mono- y dialquilo como fosfato de monotridecilo, fosfato de di-butilo y fosfato de dioctilo, pero también ácidos siliados como éster trimetilsilílico de ácido metanosulfónico, éster trimetilsilílico de ácido trifluorometanosulfónico, éster tris(trimetilsilílico) de ácido fosfórico y éster trimetilsilílico de éster dietílico de ácido fosfórico.

Las cantidades necesarias para detener la reacción de veneno de catalizador se rigen a este respecto según la cantidad molar del catalizador usado; por lo general se usa una cantidad molar equivalente del desactivador, referida al catalizador de oligomerización usado al comienzo. Se tienen en cuenta sin embargo eventualmente durante la reacción pérdidas de catalizador que se den, de modo que pueden ser suficiente para la desactivación de la reacción ya de 20 a 80 % en moles del veneno de catalizador, referido a la cantidad de catalizador molar usada originalmente.

Los venenos de catalizador citados se pueden usar tanto en masa como también disueltos en un disolvente orgánico adecuado. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes descritos ya anteriormente como posibles disolventes de catalizador o sus mezclas. El grado de dilución se puede seleccionar libremente dentro de un intervalo muy amplio, son adecuados por ejemplo soluciones a partir de una concentración de 10 % en peso.

Además de los disolventes orgánicos citados se pueden preparar en el procedimiento de acuerdo con la invención también sirven los isocianatos de partida anteriormente citados exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios como disolventes para los venenos de catalizador, en tanto estos sean suficientemente inertes frente a grupos isocianato, de modo que puedan producir soluciones estables al almacenamiento.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar conjuntamente dado el caso también aditivos habituales en la química del poliuretano como estabilizadores. A este respecto se trata, por ejemplo, de antioxidantes fenólicos como, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-terc-butilfenol y 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, o estabilizadores de fosfito trisustituidos con restos alquilo y/o arilo, como por ejemplo trifenilfosfito, tris(nonilfenil)fosfito, difenil-isooctilfosfito, di-fenilisododecilfosfito, diisododecil-fenilfosfito, diisooctil-octilfenilfosfito, fenilneopentilglicolfosfito, 2,4,6-tri-terc-butilfenil-(2-butil-2-etil-1,3-propanodiol)fosfito, triisododecilfosfito, trilaurilfosfito, tris(tridecil)fosfito, diisododecil-pentaeritridifosfito, diestearil-pentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-terc-butil-fenil)-pentaeritritoldifosfito y tetrafenil-dipropilenglicoldifosfito o mezclas discrecionales de tales aditivos.

En caso de que se usen en general estos aditivos, se añaden a la mezcla de reacción en una cantidad de hasta 5 % en peso, preferiblemente hasta 3 % en peso, referido a la cantidad de isocianatos de partida usados.

En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención sirven aditivos líquidos a temperatura ambiente del tipo citado, preferiblemente los estabilizadores de fosfito líquidos citados como disolventes para los catalizadores y/o venenos de catalizador usados.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo prescindiendo de disolvente de catalizador y/o disolvente de desactivante dado el caso usados conjuntamente, preferiblemente en masa. Pero se puede llevar a cabo también, si se desea, en presencia de otras cantidades de disolventes inertes frente a grupos isocianato. Son adecuados, por ejemplo, los disolventes no reactivos descritos ya anteriormente como posibles disolventes de

catalizador o mezclas discrecionales de estos disolventes, que se pueden usar conjuntamente dado el caso en una cantidad hasta del 80 % en peso, referido a la cantidad total de isocianatos de partida y disolvente añadido.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se disponen los compuestos de partida citados exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios dado el caso en gas inerte como, por ejemplo, nitrógeno, dado el caso en presencia de un disolvente adecuado y dado el caso de un estabilizador del tipo citado a una temperatura de 0 a 100 °C, preferiblemente de 20 a 60 °C. Luego se añade un catalizador de oligomerización o una solución de un catalizador de oligomerización del tipo citado anteriormente en la cantidad indicada anteriormente y se ajusta la temperatura de reacción dado el caso mediante una actuación adecuada (calentamiento o enfriamiento) hasta una temperatura de 20 a 100 °C, preferiblemente de 25 a 80 °C. La adición del catalizador puede realizarse a este respecto en una o varias porciones pero también de forma continua, por ejemplo, con ayuda de una bomba de dosificación adecuada, durante todo el tiempo de reacción. La reacción puede finalizarse dado el caso con un grado de oligomerización pretendido, por ejemplo alcanzando un grado de oligomerización de 10 a 60 %, preferiblemente de 10 a 40 % mediante adición de un veneno de catalizador del tipo citado a modo de ejemplo y dado el caso calentamiento breve dado el caso consecutivo de la mezcla de reacción, por ejemplo a una temperatura que se encuentra por encima de 80° C. Con "grado de oligomerización" se entiende a este respecto el porcentaje de grupos isocianato presentes originalmente en la mezcla de partida (estos corresponden al 100 %), que se consume durante la reacción de acuerdo con la invención (de forma particular mediante dimerización, además de con trimerización y en el caso de uso conjunto de disolventes de catalizador por ejemplo alcohólicos descritos mediante reacción con grupos isocianato por ejemplo con uretanización). El grado de oligomerización citado se consigue en general tras un tiempo de reacción de 30 minutos a 8 horas, preferiblemente de 1 a 6 horas.

Preferiblemente se libera la mezcla de reacción a continuación mediante destilación por película fina a presiones de 0,001 a 20 mbar, preferiblemente de 0,01 a 5 mbar, en condiciones lo más favorables posibles, por ejemplo a una temperatura de 120 a 220 °C, preferiblemente de 140 a 190 °C, de los componentes volátiles (isocianatos de partida monoméricos en exceso y dado el caso disolventes y estabilizantes no reactivos dado el caso de uso conjunto).

En otra forma de realización pero menos preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se separan los componentes volátiles citados mediante extracción con disolventes inertes frente a grupos isocianato adecuados, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano del producto de oligomerización.

De este modo se obtiene en función del tipo de isocianatos de partida seleccionados productos que presentan grupos uretdiona de color claro o casi incoloros, cuyo contenido en grupos isocianato en función del grado de oligomerización es hasta de 25,4 % en peso, preferiblemente hasta 23,9 % en peso, con uso exclusivo de diisocianatos como compuestos de partida de 11,2 a 25,4 % en peso, preferiblemente de 12,8 a 23,9 % en peso, y que contienen menos de 5 % en peso, preferiblemente menos de 2 % en peso, con especial preferencia menos de 1 % en peso de isocianatos de partida monoméricos. La proporción molar de estructuras de isocianurato en los productos de procedimiento de acuerdo con la invención es referido a la suma de grupos uretdiona e isocianurato preferiblemente como máximo del 10 %, con especial preferencia como máximo del 8 % y con muy especial preferencia como máximo del 5 %.

Los destilados obtenidos, que contienen junto a isocianatos de partida monoméricos no reaccionados disolventes y estabilizadores dado el caso de uso conjunto así como con renuncia del uso de un veneno de catalizador dado el caso catalizador activo, se pueden usar sin problemas para la nueva oligomerización.

Dado el caso se puede prescindir en el procedimiento de acuerdo con la invención tras oligomerización catalítica proporcional y desactivación de la reacción en el grado de oligomerización pretendido mediante adición de un veneno de catalizador también de la separación del diisocianato de partida no reaccionado en exceso. En este caso se obtiene como productos de procedimiento soluciones de color claro de compuestos que contienen grupos uretdiona hasta 70 % en peso de isocianato de partida monomérico.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite de forma sencilla con uso de concentraciones de catalizador muy bajas dentro de tiempos de reacción muy cortos la dimerización de grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios.

Los uretdionapoliisocianatos o sus soluciones en diisocianatos de partida monoméricos obtenidos según este procedimiento a partir de mono- y/o diisocianatos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios representan materiales de partida valiosos para la producción de plásticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición, preferiblemente para la producción de pinturas de poliuretano de uno o dos componentes. Estos se pueden usar a este respecto también en forma bloqueada con agentes de bloqueo conocidos de la química del poliuretano como componentes reticulantes para pinturas de secado al horno de un componente. Agentes de bloqueo adecuados son, por ejemplo, las oximas conocidas de la química del poliuretano como agentes de bloqueo para grupos isocianato como, por ejemplo, acetoxima, butanoxima y ciclohexanonaoxima, lactamas, como ϵ -caprolactama, compuestos C-H-ácidos, como éster dietílico de ácido

malónico y éster de ácido acético, N-heterociclos, como 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, 3,5-dimetilpirazol e imidazol así como mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo.

Los uretdionapoliisocianatos que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención a partir e diisocianatos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios son adecuados de forma particular como componentes de partida para la preparación de reticulantes de pintura en polvo de uretdiona.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos sirven para aclarar adicionalmente la invención. El término "grado de oligomerización" designan el porcentaje de grupos isocianato presentes originalmente en la mezcla de partida (estos corresponden al 100 %), que se consume durante la reacción de acuerdo con la invención, por ejemplo mediante dimerización y trimerización.

Preparación de catalizadores

Catalizador 1: 1,2,4-triazolato de sodio

En un equipo de agitación con matraz de tres bocas con agitador mecánico, termómetro interior y condensador de reflujo se dispusieron 200 ml de metanol seco y 45 ml de una solución metanólica al 30 % en peso de metanolato de sodio, que corresponde a 0,25 moles de metanolato de sodio, en nitrógeno seco. A esto se añadió a temperatura ambiente en porciones 17,4 g (0,25 mol) de 1,2,4-triazol. Tras finalizar la adición del 1,2,4-triazol se agitó la mezcla de reacción durante 4 h a temperatura ambiente. A continuación se separó el disolvente por destilación a presión reducida y se mezclaron el residuo aceitoso que queda a temperatura ambiente 200 ml de cloruro de metileno. Se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente y se separó por filtración el producto obtenido como sólido. Se obtuvo 22,5 g de 1,2,4-triazolato de sodio (rendimiento: 98 % d.t.) en forma de un polvo incoloro. El producto era según el espectro de RMN ¹H puro y estaba libre de 1,2,4-triazol usado.

Catalizador 2: 1,2,3-triazolato de sodio

Se hicieron reaccionar 17,4 g (0,25 mol) de 1,2,3-triazol según el procedimiento descrito para el catalizador 1 en 200 ml de metanol con una cantidad equivalente de solución de metanolato de sodio metanólica. Se procesó la mezcla de reacción como se describió anteriormente y se obtuvo 22,4 g de 1,2,3-triazolato de sodio (rendimiento: 98 % d.t.) en forma de un polvo casi incoloro. El producto era según el espectro de RMN ¹H puro y estaba libre de sustancia de partida.

Catalizador 3: benzotriazolato de sodio

Se hicieron reaccionar 29,8 g (0,25 mol) de benzotriazol según el procedimiento descrito para el catalizador 1 en 200 ml de metanol con una cantidad equivalente de solución de metanolato de sodio metanólica. Se procesó la mezcla de reacción como se describió anteriormente y se obtuvo 34,2 g de benzotriazolato de sodio (rendimiento: 97 % d.t.) en forma de un polvo casi incoloro. El producto era según el espectro de RMN ¹H puro y estaba libre de sustancia de partida.

Catalizador 4: 1,2,4-triazolato de tetrabutilfosfonio

En un equipo de agitación con matraz de tres bocas con agitador mecánico, termómetro interior y condensador de reflujo se dispusieron a temperatura ambiente en nitrógeno seco 18,0 g de una solución de metanolato de sodio metanólica al 30 % en peso, que corresponde a 0,1 moles de metanolato de sodio. Se goteó en el periodo de 20 min una solución de 6,9 g (0,1 mol) de 1,2,4-triazol en 20 ml de metanol, se agitó la mezcla de reacción durante una hora y se añadió a continuación en el periodo de 20 min 41,3 g (0,1 mol) de una solución al 71,4 % en peso de cloruro de tetrabutilfosfonio en isopropanol (Cyphos[®] 443P, compañía Cytec Industries, Neuss). Inmediatamente tras el comienzo de la adición de sal de fosfonio tuvo lugar la separación de cloruro de sodio. Se agitó la mezcla de reacción durante una hora más a temperatura ambiente, se filtró y se concentró finalmente en el evaporador rotativo a una temperatura del baño de 40 °C y a una presión de aprox. 1 mbar hasta una cantidad de aprox. 50 ml. Se filtró de nuevo el residuo, y se obtuvo 42,5 g de una solución transparente, casi incolora de 1,2,4-triazolato de tetrabutilfosfonio en una mezcla de metanol/isopropanol. El contenido en catalizador activo fue tras la valoración acidimétrica con HCl 0,1 N frente a fenoltaleína de 73,0 % en peso, la relación determinada por cromatografía (CG) de metanol a isopropanol fue de 25,4 : 74,6 % (% en superficie).

Catalizador 5: 1,2,4-triazolato de metiltrioctilamonio

Según el procedimiento descrito para el catalizador 4 se disolvieron 6,9 g (0,1 mol) de 1,2,4-triazol en 20 g de metanol en primer lugar con 18,0 g (0,1 mol) de solución de metanolato de sodio metanólica al 30 % en peso y a continuación se hizo reaccionar con 80,6 g de una solución al 50 % de cloruro de metiltrioctilamonio (Aliquat[®] 336, Cognis Deutschland GmbH&Co. KG, Düsseldorf) en metanol, que corresponde a 0,1 moles de cloruro de metiltrioctilamonio. Tras filtración, separación del disolvente en el evaporador rotativo y de nuevo filtración se

obtuvo 40,3 g de 1,2,4-triazolato de metiltriocetilamonio como líquido transparente amarillo claro. El contenido en catalizador activo fue tras valoración acidimétrica con HCl 0,1 N de 92,3 % en peso.

Catalizador 6: 1,2,4-triazolato de trihexiltetradecilfosfonio

5 En un equipo de agitación con matraz de tres bocas con agitador mecánico, termómetro interior y condensador de reflujo se dispusieron a temperatura ambiente en nitrógeno seco 180 g de una solución de metanolato de sodio metanólica al 30 % en peso, que corresponde a 1,0 moles de metanolato de sodio. Se goteó en el periodo de 45 min una solución de 69 g (1,0 mol) de 1,2,4-triazol en 200 ml de metanol y se agitó la mezcla de reacción durante 12 horas. A continuación se goteó en el periodo de 1 hora una solución de 518 g (1,0 mol) de cloruro de trihexiltetradecilfosfonio (Cyphos® 3653, compañía Cytec Industries, Neuss) disuelto en 60 g de metanol. 10 Inmediatamente tras el comienzo de la adición de sal de fosfonio tuvo lugar la separación de cloruro de sodio. Se agitó la mezcla de reacción durante la noche a temperatura ambiente, se filtró el cloruro de sodio precipitado y se destiló a continuación el disolvente en un evaporador de capa delgada convencional a una temperatura de 50 °C y a una presión de aprox. 0,3 mbar. Se filtró de nuevo el residuo y se obtuvo 510 g (rendimiento: 92,6 % d.t.) de 1,2,4-triazolato de trihexiltetradecilfosfonio como líquido transparente, casi incoloro con una viscosidad de 570 mPas (23 °C) y un índice de refracción n de 1,4821. El contenido residual en metanol fue de 0,1 % en peso. 15

Ejemplo 1

Se mezclaron a 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano a 30 °C en nitrógeno seco y agitación con una solución de 2 g (0,022 mol) de 1,2,4-triazolato de sodio (catalizador 1) en 25 ml de dimetilsulfóxido (DMSO), con lo que aumentaba la temperatura de la mezcla de reacción debido al calor de reacción que se libera hasta 39 °C. 20 Después de un tiempo de reacción de 60 minutos, durante el cual se redujo de nuevo la exotermia, el contenido en NCO de la mezcla de reacción se reflujo a 26,3 % en peso, lo que corresponde a un grado de oligomerización de 15,6 %. Se desactivó el catalizador finalmente con adición de 4,6 g (0,022 mol) de fosfato de dibutilo. Se separó por filtración el enturbiamiento que se genera a este respecto y se libera la mezcla de reacción transparente, incolora con ayuda de un evaporador de capa delgada a una temperatura de 155 °C y a una presión de 0,2 mbar de los componentes volátiles (diisocianato y disolvente de catalizador en exceso). Se obtuvo un uretdionapoliisocianato 25 incoloro con un contenido en grupos NCO libres de 14,1 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano de 0,4 % en peso, una viscosidad (según norma DIN 53 018) de más de 200.000 mPas (23°C) y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 12. La relación molar de estructuras de uretdiona a isocianurato fue según RMN ¹³C de 98,4 : 1,6.

30 **Ejemplo 2**

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano en 30 °C en nitrógeno seco y agitación con una solución de 2 g (0,022 mol) de 1,2,3-triazolato de sodio (catalizador 2) en 25 ml de dimetilsulfóxido (DMSO), con lo que aumentaba la temperatura de la mezcla de reacción debido al calor de reacción que se libera hasta 39 °C. 35 Después de un tiempo de reacción de 60 minutos, durante el cual se redujo de nuevo la exotermia, el contenido en NCO de la mezcla de reacción fue de un valor de 26,7 % en peso, lo que corresponde a un grado de oligomerización de 14,3 %. Se desactivó el catalizador finalmente con adición de 4,6 g (0,022 mol) de fosfato de dibutilo y se procesó la mezcla de reacción como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato incoloro de alta viscosidad con un contenido en grupos NCO libres de 14,1 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano monomérico de 0,5 % en peso y un índice de color (APHA), determinado en una 40 solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 14. La relación molar de estructuras de uretdiona a isocianurato fue según espectroscopia de RMN ¹³C de 99,1 : 0,9.

Ejemplo 3

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano a 30 °C en nitrógeno seco y agitación con una solución de 3,0 g (0,021 mol) de benzotriazolato de sodio (catalizador 3) en 40 ml de dimetilsulfóxido (DMSO), 45 con lo que aumentaba la temperatura de la mezcla de reacción debido al calor de reacción que se libera hasta 37 °C. Después de un tiempo de reacción de 60 minutos, durante el cual se redujo de nuevo la exotermia, se redujo el contenido en NCO de la mezcla de reacción hasta un valor de 26,5 % en peso, lo que corresponde a un grado de oligomerización de 13,6 %. Se desactivó el catalizador finalmente con adición de 4,4 g (0,021 mol) de fosfato de dibutilo y se procesó la mezcla de reacción como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato 50 incoloro de alta viscosidad con un contenido en grupos NCO libres de 14,0 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano monomérico de 0,5 % en peso y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 21. La relación molar de estructuras de uretdiona a isocianurato fue según espectroscopia de RMN ¹³C de 6,4 : 3,6.

Ejemplo 4

55 Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano a 30 °C en nitrógeno seco y agitación con una solución de 2,3 g (5,1 mmol) del catalizador 4 (1,2,4-triazolato de tetrabutilfosfonio en metanol/isopropanol), con lo que aumentaba la temperatura de la mezcla de reacción debido al calor de reacción que se libera hasta 42 °C.

Después de expirar la exotermia se catalizó después de 40 minutos con otros 2,3 g (5,1 mmol) de solución de catalizador. Después de un tiempo de reacción total de 1 hora 25 minutos el contenido en NCO en la mezcla de reacción fue de 26,5 % en peso, lo que corresponde a un grado de oligomerización de 13,6 %. Se desactivó el catalizador finalmente con adición de 2,15 g (10,2 mmol) de fosfato de dibutilo y se liberó la mezcla de reacción como se describe en el ejemplo 1 mediante destilación en capa delgada del diisocianato en exceso. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato de alta viscosidad amarillo claro con un contenido en grupos NCO libres de 14,2 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano monomérico de 0,4 % en peso y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 17. La relación molar de estructuras de uretdiona a isocianurato fue según espectroscopia de RMN ^{13}C de 97,2:2,8.

10 **Ejemplo 5**

Se desgasificaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano durante 1 hora a vacío (2 mbar), a continuación se ventiló con nitrógeno seco y se calentó a 30 °C. Se añadió con agitación 8 g (0,02 mol) del catalizador 5 (1,2,4-triazolato de metiltri-octilamonio), calentándose la mezcla de reacción debido al calor de reacción liberado hasta 43 °C. Después de un tiempo de reacción de 70 minutos, durante el cual se redujo de nuevo la exotermia, el contenido en NCO en la mezcla de reacción fue de 26,6 % en peso, lo que corresponde a un grado de oligomerización de 16,2 %. Se desactivó el catalizador finalmente con adición de 4,2 g (0,2 mol) de fosfato de dibutilo y se liberó la mezcla transparente, incolora resultante como se describe en el ejemplo 1 mediante destilación en capa fina del diisocianato en exceso. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato de alta viscosidad casi incoloro con un contenido en grupos NCO libres de 14,0 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano monomérico de 0,3 % en peso y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 10. La relación molar de estructuras de uretdiona a isocianurato fue según espectroscopia de RMN ^{13}C de 99,3:0,7.

20 **Ejemplo 6**

Se desgasificaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano durante 1 hora a vacío (2 mbar), a continuación se ventiló con nitrógeno seco y se calentó a 30 °C. A continuación se añadió con agitación con ayuda de una bomba de laboratorio por infusión (KDS 100, KD Scientific, Boston) 12 g (0,022 mol) del catalizador 6 (1,2,4-triazolato de trihexiltetradecilfosfonio) en continuo durante un tiempo de reacción de 3 horas. Después de un tiempo de agitación de 30 min el contenido en NCO en la mezcla de reacción fue de 26,2 % en peso, lo que corresponde a un grado de oligomerización de 17,1 %. Se desactivó el catalizador finalmente con adición de 4,6 g (0,022 mol) de fosfato de dibutilo y se liberó la mezcla transparente incolora resultante como se describe en el ejemplo 1 mediante destilación en capa fina del diisocianato en exceso. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato de alta viscosidad casi incoloro con un contenido en grupos NCO libres de 14,2 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano monomérico de 0,5 % en peso y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 11. El producto contenía según espectroscopia de RMN ^{13}C exclusivamente grupos uretdiona. No se detectaron estructuras de isocianurato.

35 **Ejemplo comparativo 1** (según el documento EP-A 317 744)

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano a temperatura ambiente en nitrógeno seco y agitación con 20 g (2 % en peso) de 4-dimetil-aminopiridina (DMAP) como catalizador. Después de 5 días la mezcla de reacción casi incolora mostró un contenido en NCO invariable de 31,4 % en peso. Tampoco en el espectro LR se encontró indicio alguno de grupos uretdiona.

40 **Ejemplo comparativo 2** (según el documento EP-A 317 744)

Se mezclaron 1000 g de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano como se describe en el ejemplo comparativo 1 con 20 g (2 % en peso) de DMAP y a continuación se calentó durante 5 días a 50 °C. La mezcla de reacción ligeramente amarilla mostró un contenido de NCO invariable de 31,4 % en peso. En el espectro de LR no se encontró indicio alguno de grupos uretdiona.

45 **Ejemplo comparativo 3** (según el documento EP-A 317 744)

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano a temperatura ambiente en nitrógeno seco y agitación con 100 g (10 % en peso) de 4-di- metilaminopiridina (DMAP) como catalizador. Después de 5 días se reconoció en el espectro IR una banda muy ligeramente remarcada a 1760 cm^{-1} , que puede ser una indicación de la presencia de pequeñas cantidades de grupos uretdiona. El contenido en NCO de la mezcla de reacción amarilla clara se redujo de 29,0 a 28,6 % en peso, lo que corresponde a un grado de oligomerización de 1,4 %.

50 **Ejemplo comparativo 4** (según el documento EP-A 45 995)

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano a temperatura ambiente en nitrógeno seco y agitación con 50 g (5 % en peso) de triamida de ácido hexametil-fosfórico como catalizador. Después de 5 días mostró la mezcla de reacción casi incolora un contenido en NCO invariable de 31,3 % en peso. En el espectro IR no se encontró indicio alguno de grupos uretdiona.

Los ejemplos comparativos muestran que los catalizadores conocidos de la bibliografía para la dimerización de alta selectividad de isocianatos en contraposición a los catalizadores del procedimiento de acuerdo con la invención presentan frente a grupos isocianato unidos secundarios propiamente en altas concentraciones ninguna o una muy pequeña actividad completamente insuficiente para la producción industrial de uretdionapoliisocianatos.

5 **Ejemplos 7 y 8**

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 6 se oligomerizaron respectivamente 500 g de 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano (ejemplo 7) y TMXDI (ejemplo 8) a 30°C en presencia de catalizador 6. Las mezclas de reacción se desactivaron respectivamente con cantidades equimolares de fosfato de dibutilo y a continuación se procesaron por destilación por película fina. La tabla siguiente muestra las cantidades usadas respectivamente en catalizador y desactivador (respectivamente en % en peso referido a la cantidad de isocianato de partida usado), tiempos de reacción así como datos característicos de las resinas obtenidas tras la destilación por película fina.

Ejemplo	7	8
Concentración de catalizador [%]	1,0	1,0
Tiempo de reacción [h]	3,0	3,0
Tiempo de agitación [h]	0,5	0,5
Temperatura de destilación [°C]	160	160
Grado de oligomerización [%]	13,4	7,7
Contenido en NCO [%]	13,3	15,6
Contenido en monómeros [%]	0,6	0,5
Índice de color [APHA] ^{a)}	29	43
IR; banda de uretdiona [cm ⁻¹]	1759,4	1764,2
Uretdiona:isocianurato [% moles] ^{b)}	100:0	100:0
a) determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno		
b) determinado por espectroscopía de RMN ¹³ C		

Ejemplo 9

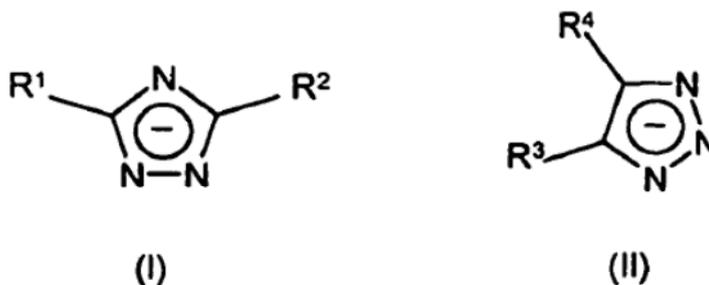
Se mezclaron 100 g de ciclohexilisocianato a temperatura ambiente en nitrógeno seco con 1 % en peso de catalizador 6. Después de 24 h a temperatura ambiente el contenido en NCO se redujo de 33,6 % en peso inicialmente a 29,9 % en peso, lo que corresponde a un grado de oligomerización de 10,1 %. A tenor del espectro IR se habrían formado exclusivamente estructuras uretdiona (bandas a 1760,7 cm⁻¹), no se detectaron estructuras de isocianurato.

Ejemplo 10

Se mezclaron 100 g de terc-butilisocianato a temperatura ambiente en nitrógeno seco con 1 % en peso de catalizador 6. Después de 24 h a temperatura ambiente el contenido en NCO se redujo de 42,0 % en peso inicialmente a 35,7 % en peso, lo que corresponde a un grado de oligomerización de 15,0 %. A tenor del espectro IR se habrían formado exclusivamente estructuras uretdiona (bandas a 1763,5 cm⁻¹), no se detectaron estructuras de isocianurato.

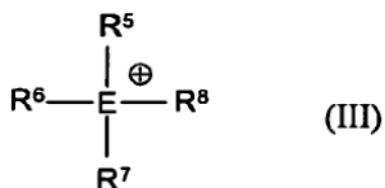
REIVINDICACIONES

1. Compuestos que presentan grupos uretdiona con una proporción molar en estructuras isocianurato, referida a la suma de grupos uretdiona e isocianurato, como máximo del 10 %, que se obtienen mediante dimerización de mono- y/o diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios en presencia de catalizadores de oligomerización de tipo sal, que contienen en el anión estructuras 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato.
2. Compuestos según la reivindicación 1, que se pueden obtener mediante dimerización de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios.
3. Compuestos según la reivindicación 2, que se pueden obtener mediante dimerización de 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano.
4. Procedimiento para la dimerización de compuestos exclusivamente con grupos isocianato unidos secundarios y/o terciarios, en el que se oligomerizan mono- y/o isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, que presentan exclusivamente grupos NCO unidos secundarios y/o terciarios, en presencia de catalizadores de oligomerización de tipo sal, que contienen en el anión estructuras de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se usan como catalizadores de oligomerización compuestos de tipo sal que contienen en el anión estructuras de triazolato de fórmula general (I) y/o (II)



en las que

1. R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan restos iguales o distintos y son respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno del grupo de flúor, cloro o bromo o un grupo nitro, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático, dado el caso sustituido, que contiene hasta 20 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno y dado el caso está sustituido con átomos de halógeno o grupos nitro, y R^3 y R^4 forman dado el caso con los átomos de carbono del anillo de cinco miembros de 1,2,3-triazolato anillos condensados con 3 a 6 átomos de carbono.
2. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que como catalizadores de oligomerización se usan compuestos de tipo sal, que contienen en el anión estructuras de triazolato de fórmula general (I), en la que R^1 y R^2 representan restos iguales o distintos y son respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno del grupo de flúor, cloro o bromo o un grupo nitro, un resto alifático o cicloalifático saturado, un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido, que está sustituido hasta con 12 átomos de carbono y contiene dado el caso hasta 3 heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno y dado el caso está sustituido con átomos de halógeno o grupos nitro.
3. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que como catalizadores de oligomerización se usan compuestos de tipo sal, que contienen en el anión estructuras de triazolato de fórmula general (II), en la que R^3 y R^4 representan restos iguales o diferentes y son respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno del grupo de flúor, cloro o bromo o un grupo nitro, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido, que contiene hasta 12 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno y dado el caso está sustituido con átomos de halógeno o grupos nitro, o junto con los átomos de carbono del anillo de cinco miembros de 1,2,3-triazolato forman anillos condensados con 3 a 6 átomos de carbono.
4. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que como catalizadores de oligomerización se usan sales de 1,2,4-triazol, de 1,2,3-triazol y/o de 1,2,3-benzotriazol.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se usa catalizadores de oligomerización, que contienen como cationes iones alcalinos o cationes de amonio o fosfonio monovalentes, de fórmula general (III)



en la que

E representa nitrógeno o fósforo y

5 R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan restos iguales o distintos y significan respectivamente un resto alifático o cicloalifático saturado, un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido con hasta 18 átomos de carbono.

10. Uso de compuestos que presentan grupos uretdiona según la reivindicación 1 como componentes de partida en la producción de plásticos de poliuretano.

10 11. Uso de poliisocianatos que presentan grupos uretdiona según la reivindicación 1 como componentes de partida en la fabricación de reticulantes de pintura en polvo de uretdiona.