

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 409**

51 Int. Cl.:

B01J 31/02 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2012** **E 12180269 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015** **EP 2698200**

54 Título: **Catalizadores termolatentes, su preparación y su uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.01.2016

73 Titular/es:

TIB CHEMICALS AG (100.0%)
Mülheimer Strasse 16-22
68219 Mannheim, DE

72 Inventor/es:

LEHMANN, DR. FRANK y
KITTELMANN, DR. UDO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 556 409 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

Catalizadores termolatentes, su preparación y su uso

5 La invención se refiere al uso de compuestos metálicos como catalizadores para la preparación de polímeros, en particular poliuretanos.

10 Los poliuretanos se conocen desde hace tiempo y se usan en múltiples áreas. Con frecuencia, en la preparación de los poliuretanos debe realizarse la verdadera reacción de poliuretano usando catalizadores, dado que si no la reacción se desarrolla de manera demasiado lenta y eventualmente conduce a productos de poliuretano con malas propiedades mecánicas. En la mayoría de los casos debe catalizarse la reacción entre el componente hidroxilo y el componente isocianato.

15 En el caso de los catalizadores usados se trata en general de bases o ácidos de Lewis. Las bases típicas usadas como catalizadores son por ejemplo compuestos de amina tales como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octano (DABCO), 2,2-dimorfolinodietiléter (DMDEE) o trietanolamina. Los ejemplos de catalizadores de ácido de Lewis son sales metálicas tales como carboxilatos de estaño, de plomo, de bismuto o de zinc, compuestos de organoestaño tales como compuestos de dibutilestaño o dioctilestaño, compuestos de hierro tales como acetilacetato de hierro, complejos de titanio o zirconio.

20 Un requisito para el catalizador es que éste catalice a ser posible de manera selectiva sólo una de las múltiples reacciones de poliuretano, tal como por ejemplo exclusivamente la reacción entre grupos OH y NCO. Las reacciones secundarias, tales como por ejemplo dimerizaciones o trimerizaciones del isocianato, alofanatización, biuretización, reacciones de agua o enlaces de urea no deben catalizarse a este respecto. Actualmente apenas existen, sin embargo, catalizadores que catalicen de manera selectiva sólo una reacción definida.

25 Son especialmente interesantes los catalizadores que muestran una cierta latencia. Según esto se trata de catalizadores que en primer lugar son inactivos y se vuelven activos en determinadas condiciones. Si se realiza la activación mediante aumento de la temperatura, se habla de catalizadores termo-latentes. El uso de catalizadores latentes permite tiempos de trabajo largos y tiempos de desmoldeo rápidos.

30 Aún en uso es con neodecanoato de fenilmercurio (Thorcat 535, Cucore 44) un representante de la clase más conocida hasta ahora de catalizadores latentes. El neodecanoato de fenilmercurio es en primer lugar casi inactivo y se vuelve activo repentinamente sólo tras calentamiento lento de la mezcla, en la mayoría de los casos debido al carácter exotérmico de la reacción no catalizada de grupos OH con grupos NCO, a una determinada temperatura (en la mayoría de los casos a aproximadamente 70 °C). Con el uso de estos catalizadores pueden conseguirse tiempos de trabajo muy largos en combinación con tiempos de curado muy cortos. Esto es especialmente ventajoso cuando debe descargarse mucho material (por ejemplo debe rellenarse un gran molde) y tras realizar la descarga debe finalizarse rápidamente la reacción.

35 Una ventaja especial de catalizadores latentes consiste en que éstos, en el material de poliuretano acabado como consecuencia de su actividad catalítica decreciente con temperatura decreciente, catalizan la disociación de grupos uretano, por ejemplo a temperatura ambiente, en comparación con catalizadores convencionales sólo en una medida baja. Su uso proporciona por consiguiente una contribución a propiedades de uso a largo plazo favorables de los poliuretanos.

40 Además ha de prestarse atención con el uso de catalizadores generalmente a que las propiedades físicas y mecánicas de los productos no se vean a ser posible influidas negativamente. Esto es también un motivo para que la catálisis selectiva de una determinada reacción sea así importante. Justamente en la preparación de elastómeros, en particular elastómeros de colada está muy extendido el uso de catalizadores de mercurio, dado que éstos no deben combinarse con catalizadores adicionales y catalizan selectivamente la reacción entre grupos OH y NCO. Una desventaja grave de compuestos de mercurio es su alta toxicidad. De acuerdo con esto se realizan grandes esfuerzos en desarrollar catalizadores alternativos para la preparación de poliuretanos. Por ejemplo, los documentos WO 2005/058996, US 3714077, US 4584362, US 5011902, US 5902835 así como el documento US 6590057 proporcionan una vista general del estado de la técnica.

45 Se conocen en el mercado sistemas que al menos son menos tóxicos que los compuestos de mercurio, por ejemplo aquéllos a base de estaño, bismuto, zinc, titanio o zirconio, sin embargo también catalizadores de amina o amidina. Sin embargo éstos no son robustos ni fáciles de manejar como los compuestos de mercurio.

50 Determinadas combinaciones de catalizadores hacen que la reacción de gel se realice en gran parte de manera separada de la reacción de curado, dado que muchos de estos catalizadores actúan sólo de manera selectiva. Por ejemplo se combina neodecanoato de bismuto (III) con neodecanoato de zinc y ácido neodecanoico. Con frecuencia se añade aún adicionalmente 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Aunque esta combinación es de las más conocidas, lamentablemente no puede usarse ampliamente y universalmente así, tal como por ejemplo Thorcat 535 (empresa Thor Especialidades S.A.) y es además propensa a oscilaciones de la formulación. El uso de estos

65

catalizadores se ha descrito por ejemplo en el documento DE 10 2004 011 3481 A1.

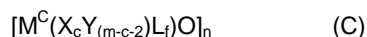
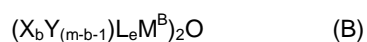
En caso del producto que puede obtenerse en el comercio DABCO DC-2 de la empresa Air Products Chemicals Europe B.V. se trata de una mezcla de catalizadores de 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octano (DABCO) y diacetato de dibutilestaño. El inconveniente de esta mezcla es que la amina actúa directamente de manera activadora. Los sistemas alternativos son por ejemplo Polycat SA-1/10 (empresa Air Products Chemicals Europe B.V.). Según esto se trata de DABCO bloqueado con ácido. Aunque este sistema es termolabile, no se usan sistemas de este tipo debido a su mala acción catalítica en el curado. Los elastómeros preparados en presencia de estos sistemas siguen siendo pegajosos al final de la reacción; se habla también de la "iniciación" de la reacción.

De acuerdo con el documento US 5478790 se usan como catalizadores compuestos de organoestaño habituales, compuestos de estaño inorgánicos habituales así como el compuesto bis(laurilmercaptopuro) de dibutilestaño.

El documento US 4788083 describe complejos de estaño que se usan como catalizadores junto con un exceso de un compuesto de mercapto.

Es objetivo de la presente invención facilitar catalizadores que permitan preparar compuestos de poliadición de poliisocianato, poliésteres o polisiloxanos con buenas propiedades mecánicas, conduciendo las propiedades latentes a una combinación favorable de tiempo de procesamiento largo y curado rápido.

Se logra el objetivo mediante el uso de uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A), (B) o (C),



como catalizador para la preparación de polímeros, caracterizado por que los símbolos M^A , M^B , M^C , X, Y, L así como los índices m, a, b, c, d, e, f, n tienen el siguiente significado:

M^A es Sn, Ti, Zr, Hf, Fe o Zn;

M^B es de manera igual o distinta Sn, Ti, Zr, Hf, Fe o Zn;

M^C es de manera igual o distinta Sn, Ti, Zr, Hf o Fe;

X es $\sim SR^1$;

Y es de manera igual o distinta halógeno, OR^2 , $OC(O)R^2$, $OS(O)_2R^2$, NR^2R^3 , $NR^2C(O)R^3$, $NR^2S(O)_2R^3$, $OP(O)(OR^2)(OR^3)$, $OP(O)(OR^2)R^3$ o $OP(O)R^2R^3$;

L es un ligando neutro y de manera igual o distinta;

o al menos dos representantes del grupo X e Y forman conjuntamente junto con el átomo M al que están unidos al menos un anillo;

m es 2, cuando M es Zn;

3, cuando M es Fe; y

4, cuando M es Sn, Ti, Zr, Hf;

a es un número entero de 1 a m;

b es un número entero de 1 a m-1;

c es un número entero de 1 a m-2;

d, e, f respectivamente son independientemente entre sí un número entero de 0 a 6-m;

n es un número entero de 3 a 12,

teniendo los símbolos R^1 , R^2 , R^3 y \sim el siguiente significado:

\sim es un enlace al átomo M;

R^1 es de manera igual o distinta alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, alquenilo C_2-C_{18} lineal o ramificado, alquínilo C_2-C_{18} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{10} o $C(O)$ (alquilo C_1-C_{18}),

estando R^1 no sustituido o sustituido con 1 a 3 representantes del grupo OH, O(alquilo C_1-C_{18}), O(alquenilo

C_2-C_{18}), O(alquínilo C_2-C_{18}), O(arilo C_6-C_{10}), OC(O)(alquilo C_1-C_{18}), OC(O)(alquenilo C_2-C_{18}),

OC(O)(alquínilo C_2-C_{18}), OC(O)(arilo C_6-C_{10}), OS(O)₂(alquilo C_1-C_{18}), OS(O)₂(alquenilo C_2-C_{18}),

OS(O)₂(alquinilo C₂-C₁₈), OS(O)₂(arilo C₆-C₁₀), C(O)H, C(O)(alquilo C₁-C₁₈), C(O)(alqueno C₂-C₁₈), C(O)(alquinilo C₂-C₁₈), C(O)(arilo C₆-C₁₀), C(O)OH, C(O)O(alquilo C₁-C₁₈), C(O)O(alqueno C₂-C₁₈), C(O)O(alquinilo C₂-C₁₈), C(O)O(arilo C₆-C₁₀), SH, S(alquilo C₁-C₁₈), S(alqueno C₂-C₁₈), S(alquinilo C₂-C₁₈), S(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂(alqueno C₂-C₁₈), S(O)₂(alquinilo C₂-C₁₈), S(O)₂(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂OH, S(O)₂O(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂O(alqueno C₂-C₁₈), S(O)₂O(alquinilo C₂-C₁₈), S(O)₂O(arilo C₆-C₁₀), alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alquinilo C₂-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, halógeno, CF₃ y CN;

R², R³ son independientemente entre sí de manera igual o distinta H, alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₈ lineal o ramificado, alquinilo C₂-C₁₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀, estando respectivamente alquilo, alqueno, alquinilo, cicloalquilo, arilo en R², R³ independientemente entre sí no sustituido o sustituido con 1 a 3 representantes del grupo OH, O(alquilo C₁-C₁₈), O(arilo C₆-C₁₀), OC(O)(alquilo C₁-C₁₈), OC(O)(arilo C₆-C₁₀), OS(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), OS(O)₂(arilo C₆-C₁₀), C(O)H, C(O)(alquilo C₁-C₁₈), C(O)(arilo C₆-C₁₀), C(O)OH, C(O)O(alquilo C₁-C₁₈), C(O)O(arilo C₆-C₁₀), SH, S(alquilo C₁-C₁₈), S(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂OH, S(O)₂O(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂O(arilo C₆-C₁₀), alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, halógeno, CF₃ y CN.

El uno o varios compuestos metálicos usados de acuerdo con la invención tienen la fórmula (A), (B) o (C). Se prefiere el uso de uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A) o (B). Se prefiere especialmente el uso de uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A).

En una forma de realización se usa un (1) compuesto metálico de fórmula (A), (B) o (C), lo que en el contexto de la invención significa que >95 % en peso, preferentemente >97 % en peso, de manera especialmente preferente >98 % en peso, de manera muy especialmente preferente >99 % en peso de los compuestos metálicos usados es un (1) compuesto metálico de fórmula (A), (B) o (C). Preferentemente se usa (1) el compuesto metálico de fórmula (A).

Otra forma de realización se refiere al uso de varios, en particular 2 o 3 compuestos metálicos de fórmula (A), (B) o (C). Preferentemente se trata en el caso de 2 compuestos metálicos usados de respectivamente un compuesto metálico de fórmulas (A) y (B) o de respectivamente un compuesto metálico de fórmulas (A) y (C), de manera especialmente preferente de respectivamente un compuesto metálico de fórmulas (A) y (B). Preferentemente se trata en el caso de 3 compuestos metálicos usados de respectivamente un compuesto metálico de fórmulas (A), (B) y (C).

La proporción en peso del uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A) con respecto al uno o varios compuestos metálicos de fórmula (B) asciende en general a de 40:60 a 100:0, preferentemente de 60:40 a 100:0, de manera especialmente preferente de 80:20 a 100:0, de manera muy especialmente preferente de 90:10 a 100:0.

La proporción en peso del uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A) con respecto al uno o varios compuestos metálicos de fórmula (C) asciende en general de 90:10 a 100:0, preferentemente de 95:5 a 100:0, de manera especialmente preferente de 98:1 a 100:0, de manera muy especialmente preferente de 99:1 a 100:0.

De acuerdo con la invención, en el caso de un compuesto metálico de fórmula (A) se trata de un compuesto metálico de un solo núcleo, o sea de un compuesto metálico con un (1) centro metálico.

En el caso de un compuesto metálico de fórmula (B) se trata en el contexto de la invención de un compuesto metálico de dos núcleos, o sea de un compuesto metálico con dos centros metálicos.

De acuerdo con la invención, en el caso de un compuesto metálico de fórmula (C) se trata de un compuesto metálico de múltiples núcleos. En el contexto de la invención se entiende por esto un compuesto metálico con n centros metálicos, encontrándose n en el intervalo de 3 a 12, preferentemente de 3 a 10, de manera especialmente preferente de 3 a 7, de manera muy especialmente preferente de 3 a 5.

El significado de los símbolos e índices en las fórmulas (A), (B) y (C) se explica en más detalle a continuación.

M es un centro metálico en un compuesto metálico de fórmula (A), (B) o (C). En un compuesto metálico de fórmula (A) se designa el centro metálico con M^A. En un compuesto metálico de fórmula (B) se designa el centro metálico con M^B. En un compuesto metálico de fórmula (C) se designa el centro metálico con M^C.

X, Y y L son ligandos unidos al centro metálico M. En el caso de X e Y se trata de ligandos aniónicos, mientras que L es un ligando neutro. El experto conoce lo que ha de entenderse por un ligando aniónico así como por un ligando neutro.

m es la suma del número de ligandos X y del número de ligandos Y.

a es el número de ligandos X en la fórmula (A).
(m-a) es el número de ligandos Y en la fórmula (A).

b es el número de ligandos X en la fórmula (B).
(m-b-1) es el número de ligandos Y en la fórmula (B).

5 c es el número de ligandos X en la fórmula (C).
(m-c-2) es el número de ligandos Y en la fórmula (C).

d es el número de ligandos L en la fórmula (A); e es el número de ligandos L en la fórmula (B); f es el número de ligandos L en la fórmula (C).

10 n es el número de unidades de repetición en la fórmula (C).

Como centros metálicos M son adecuados Sn (estaño), Ti (titanio), Zr (zirconio), Hf (hafnio), Fe (hierro) o Zn (zinc). Se prefieren Sn, Ti, Fe o Zn. Se prefieren especialmente Sn o Fe. Se prefiere muy especialmente Sn.

15 En el contexto de la invención se encuentran los centros de Sn, de Ti, de Zr y de Hf en el estado de oxidación +IV, el centro de Fe en el estado de oxidación +III y el centro de Zn en el estado de oxidación +II. El experto conoce cómo se determina el estado de oxidación de un centro metálico.

20 Si en el caso del compuesto metálico usado de acuerdo con la invención se trata de un compuesto metálico de dos o múltiples núcleos de fórmula (B) o (C), entonces son los 2 o n centros metálicos M iguales o distintos. Preferentemente son los 2 o n centros metálicos M iguales.

De acuerdo con la invención, el ligando X es un ligando $\sim\text{SR}^1$.

25 El símbolo - en la fórmula $\sim\text{SR}^1$ es un enlace al centro metálico M. Mediante esto se expresa que el ligando X está unido mediante al menos un átomo de azufre al centro metálico M.

Como sustituyentes R^1 son adecuados alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ lineal o ramificado, alqueniilo $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ lineal o ramificado, alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ lineal o ramificado, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ o $\text{C}(\text{O})(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$.

30 Los sustituyentes R^1 preferentes son alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ lineal o ramificado, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ o $\text{C}(\text{O})(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{12})$.

35 Los sustituyentes R^1 especialmente preferentes son alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado, fenilo o $\text{C}(\text{O})(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_6)$.

Los sustituyentes R^1 muy especialmente preferentes son alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado.

40 Los sustituyentes R^1 están no sustituidos o sustituidos con 1 a 3 representantes del grupo OH, $\text{O}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{O}(\text{alqueniilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{O}(\text{alquinilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{O}(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{OC}(\text{O})(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{OC}(\text{O})(\text{alqueniilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{OC}(\text{O})(\text{alquinilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{OC}(\text{O})(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{OS}(\text{O})_2(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{OS}(\text{O})_2(\text{alqueniilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{OS}(\text{O})_2(\text{alquinilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{OS}(\text{O})_2(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}(\text{O})(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{C}(\text{O})(\text{alqueniilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{C}(\text{O})(\text{alquinilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{C}(\text{O})(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{alqueniilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{alquinilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, SH, $\text{S}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{S}(\text{alqueniilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{S}(\text{alquinilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{S}(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{S}(\text{O})_2(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{S}(\text{O})_2(\text{alqueniilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{S}(\text{O})_2(\text{alquinilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{S}(\text{O})_2(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$, $\text{S}(\text{O})_2\text{O}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{S}(\text{O})_2\text{O}(\text{alqueniilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{S}(\text{O})_2\text{O}(\text{alquinilo } \text{C}_2\text{-C}_{18})$, $\text{S}(\text{O})_2\text{O}(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alqueniilo $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, halógeno, CF_3 y CN.

45 Preferentemente, los sustituyentes R^1 están no sustituidos o sustituidos con 1 a 3 representantes del grupo OH, $\text{O}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{O}(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{OC}(\text{O})(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{OC}(\text{O})(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{OS}(\text{O})_2(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{OS}(\text{O})_2(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{C}(\text{O})(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{C}(\text{O})(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{S}(\text{O})_2\text{O}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{18})$, $\text{S}(\text{O})_2\text{O}(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ y halógeno.

50 De manera especialmente preferente, los sustituyentes R^1 están sustituidos con 1 a 2 representantes del grupo OH, $\text{O}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{12})$, $\text{OC}(\text{O})(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{12})$, $\text{C}(\text{O})(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{12})$, $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{12})$, $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{arilo } \text{C}_6\text{-C}_{10})$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$.

De manera muy especialmente preferente, los sustituyentes R^1 están sustituidos con 1 a 2 representantes del grupo OH y $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_8)$.

60 Si un compuesto metálico usado de acuerdo con la invención contiene varios ligandos X o $\sim\text{SR}^1$, entonces los sustituyentes R^1 son iguales o distintos. Preferentemente, los sustituyentes R^1 son iguales.

Como ligandos Y son adecuados halógeno, OR^2 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^2$, $\text{OS}(\text{O})_2\text{R}^2$, NR^2R^3 , $\text{NR}^2\text{C}(\text{O})\text{R}^3$, $\text{NR}^2\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$, $\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$, $\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^2)\text{R}^3$ o $\text{OP}(\text{O})\text{R}^2\text{R}^3$.

65

Los ligandos Y preferentes son halógeno, OR^2 , $OC(O)R^2$, $OS(O)_2R^2$, $OP(O)(OR^2)(OR^3)$, $OP(O)(OR^2)R^3$ o $OP(O)R^2R^3$.

Los ligandos Y especialmente preferentes son halógeno, OR^2 o $OC(O)R^2$.

Los ligandos Y especialmente preferentes son Cl o O(alquilo C_1-C_{18}).

Si un compuesto metálico usado de acuerdo con la invención contiene varios ligandos Y, entonces los varios ligandos Y son iguales o distintos. Preferentemente, los varios ligandos Y son iguales.

Halógeno significa en el contexto de la invención flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente flúor, cloro o bromo, de manera especialmente preferente cloro o bromo, de manera muy especialmente preferente cloro.

Como sustituyentes R^2 , R^3 son adecuados independientemente entre sí H, alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, alquenilo C_2-C_{18} lineal o ramificado, alquinilo C_2-C_{18} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_{10} o arilo C_6-C_{10} .

Los sustituyentes R^2 , R^3 preferentes son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_{10} o arilo C_6-C_{10} .

Los sustituyentes R^2 , R^3 especialmente preferentes son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado.

Los sustituyentes muy especialmente preferentes R^2 , R^3 son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado.

Alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo en los sustituyentes R^2 , R^3 respectivamente están independientemente entre sí no sustituidos o sustituidos con 1 a 3 representantes del grupo OH, O(alquilo C_1-C_{18}), O(arilo C_6-C_{10}), $OC(O)$ (alquilo C_1-C_{18}), $OC(O)$ (arilo C_6-C_{10}), $OS(O)_2$ (alquilo C_1-C_{18}), $OS(O)_2$ (arilo C_6-C_{10}), C(O)H, C(O)(alquilo C_1-C_{18}), C(O)(arilo C_6-C_{10}), C(O)OH, C(O)O(alquilo C_1-C_{18}), C(O)O(arilo C_6-C_{10}), SH, S(alquilo C_1-C_{18}), S(arilo C_6-C_{10}), $S(O)_2$ (alquilo C_1-C_{18}), $S(O)_2$ (arilo C_6-C_{10}), $S(O)_2OH$, $S(O)_2$ (alquilo C_1-C_{18}), $S(O)_2$ O(arilo C_6-C_{10}), alquilo C_1-C_{18} , cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , halógeno, CF_3 y CN.

Preferentemente, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo en los sustituyentes R^2 , R^3 respectivamente están independientemente entre sí no sustituidos o sustituidos con 1 a 2 representantes del grupo OH, O(alquilo C_1-C_{18}), O(arilo C_6-C_{10}), $OC(O)$ (alquilo C_1-C_{18}), $OC(O)$ (arilo C_6-C_{10}), C(O)(alquilo C_1-C_{18}), C(O)(arilo C_6-C_{10}), C(O)O(alquilo C_1-C_{18}), C(O)O(arilo C_6-C_{10}), alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{10} , halógeno, CF_3 y CN.

De manera especialmente preferente, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo en los sustituyentes R^2 , R^3 respectivamente están independientemente entre sí no sustituidos o sustituidos con 1 a 2 representantes del grupo OH, O(alquilo C_1-C_{12}), O(arilo C_6), C(O)O(alquilo C_1-C_{12}), C(O)O(arilo C_6), alquilo C_1-C_{12} , arilo C_6 , halógeno y CF_3 .

De manera muy especialmente preferente alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo en los sustituyentes R^2 , R^3 están no sustituidos.

En una forma de realización, los sustituyentes R^2 y R^3 son iguales. En otra forma de realización, los sustituyentes R^2 y R^3 son distintos.

Como ligandos L son adecuados por ejemplo cetonas C_3-C_6 , ésteres C_3-C_6 , éteres C_4-C_8 , monoalcoholes C_1-C_6 , dicetonas C_5-C_6 , diésteres C_5-C_6 , dialcoholes C_2-C_6 , cetoésteres C_5-C_6 , hidroxicetonas C_5-C_6 , hidroxieésteres C_5-C_6 , fosfinas o fosfitos.

Si un compuesto metálico usado de acuerdo con la invención contiene varios ligandos L, entonces los varios ligandos L son iguales o distintos.

Además preferentemente, de manera especialmente preferente, de manera muy especialmente preferente dos representantes del grupo X e Y conjuntamente junto con el átomo M al que están unidos forman un anillo.

En vista de que m es el número de ligandos aniónicos, m depende del estado de oxidación del respectivo centro metálico M de la siguiente manera:

el número de ligandos aniónicos m es 2, cuando el estado de oxidación del centro metálico M es +II. Dado que un centro de Zn de acuerdo con la invención se encuentra en el estado de oxidación +II, m es 2 cuando M es Zn.

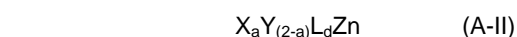
El número de ligandos aniónicos m es 3, cuando el estado de oxidación del centro metálico M es +III. Dado que un centro de Fe de acuerdo con la invención se encuentra en el estado de oxidación +III, m es 3 cuando M es Fe.

El número de ligandos aniónicos m es 4, cuando el estado de oxidación del centro metálico M es +IV. Dado que un centro de Sn, de Ti, de Zr o de Hf de acuerdo con la invención se encuentra en el estado de oxidación +IV, m es 4 cuando M es Sn, Ti, Zr o Hf.

- 5 De acuerdo con la invención, el número de coordinación del centro metálico M es un número entero entre m y 6. Preferentemente, el número de coordinación asciende a 4 o 6.

Dado que m es el número de ligandos aniónicos y el número de coordinación del centro metálico M es como máximo 6, asciende el número máximo de los ligandos neutros opcionales a $6-m$.

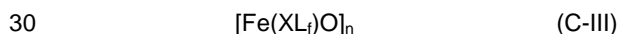
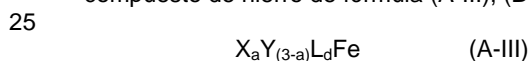
- 10 En una forma de realización, en el caso de un compuesto metálico usado de acuerdo con la invención se trata de un compuesto de zinc de fórmula (A-II), (B-II),



en la que

- 20 a es 1 o 2;
d, e independientemente entre sí son 0, 1, 2, 3 o 4.

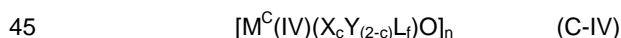
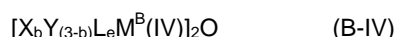
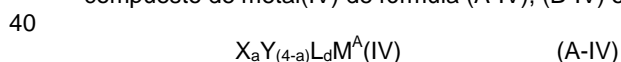
En otra forma de realización, en el caso de un compuesto metálico usado de acuerdo con la invención se trata de un compuesto de hierro de fórmula (A-III), (B-III) o (C-III),



en la que

- 35 a es 1, 2 o 3;
b es 1 o 2;
d, e, f respectivamente son independientemente entre sí 0, 1, 2 o 3.

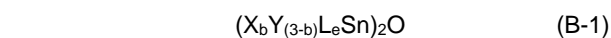
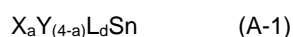
En una forma de realización, en el caso de un compuesto metálico usado de acuerdo con la invención se trata de un compuesto de metal(IV) de fórmula (A-IV), (B-IV) o (C-IV),



en la que

- 50 a es 1, 2, 3 o 4;
b es 1, 2 o 3;
c es 1 o 2;
d, e, f respectivamente son independientemente entre sí 0, 1 o 2.

- 55 Una forma de realización preferente se refiere al uso de acuerdo con la invención de uno o varios compuestos de estaño de fórmula (A-1), (B-1) o (C-1),



en la que

- 65 a es 1, 2, 3 o 4;
b es 1, 2 o 3;

c 1 o 2;

d, e, f respectivamente son independientemente entre sí 0, 1 o 2.

Preferentemente tienen los símbolos e índices en las fórmulas (A-1), (B-1) o (C-1) el siguiente significado:

Y es preferentemente de manera igual o distinta halógeno, OR^2 , $OC(O)R^2$, $OS(O)_2R^2$, $OP(O)(OR^2)(OR^3)$, $OP(O)(OR^2)R^3$ o $OP(O)R^2R^3$.

Además preferentemente, dos representantes del grupo X e Y conjuntamente junto con el átomo de Sn al que están unidos forman un anillo.

a es preferentemente 1, 2, 3 o 4.

b es preferentemente 1, 2 o 3.

c es preferentemente un 1 o 2.

d, e, f respectivamente son de manera preferente independientemente entre sí 0, 1 o 2.

n es preferentemente un número entero de 3 a 10.

R^1 es preferentemente de manera igual o distinta alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{10} o $C(O)(alquilo C_1-C_{12})$, estando respectivamente alquilo, cicloalquilo, arilo en R^1 independientemente entre sí no sustituido o sustituido con 1 a 3 representantes del grupo OH, O(alquilo C_1-C_{18}), O(arilo C_6-C_{10}), $OC(O)(alquilo C_1-C_{18})$, $OC(O)(arilo C_6-C_{10})$, $OS(O)_2(alquilo C_1-C_{18})$, $OS(O)_2(arilo C_6-C_{10})$, $C(O)(alquilo C_1-C_{18})$, $C(O)(arilo C_6-C_{10})$, $C(O)O(alquilo C_1-C_{18})$, $C(O)O(arilo C_6-C_{10})$, $S(O)_2O(alquilo C_1-C_{18})$, $S(O)_2O(arilo C_6-C_{10})$, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{10} y halógeno.

R^2 es preferentemente de manera igual o distinta alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_{10} o arilo C_6-C_{10} , estando respectivamente alquilo, cicloalquilo, arilo en R^2 independientemente entre sí no sustituido o sustituido con 1 a 2 representantes del grupo OH, O(alquilo C_1-C_{18}), O(arilo C_6-C_{10}), $OC(O)(alquilo C_1-C_{18})$, $OC(O)(arilo C_6-C_{10})$, $C(O)(alquilo C_1-C_{18})$, $C(O)(arilo C_6-C_{10})$, $C(O)O(alquilo C_1-C_{18})$, $C(O)O(arilo C_6-C_{10})$, alquilo C_1-C_{18} , cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , halógeno, CF_3 y CN.

Se prefieren compuestos metálicos de fórmula (A-1), (B-1) o (C-1), en los que todos los símbolos e índices tienen los significados preferentes.

De manera especialmente preferente tienen los símbolos e índices en las fórmulas (A-1), (B-1) o (C-1) el siguiente significado:

Y es de manera especialmente preferente igual a halógeno, OR^2 o $OC(O)R^2$.

Además de manera especialmente preferente, dos representantes del grupo X e Y conjuntamente junto con el átomo de Sn al que están unidos forman un anillo.

a es de manera especialmente preferente 1, 2, 3 o 4.

b es de manera especialmente preferente 1, 2 o 3.

c es de manera especialmente preferente 1 o 2.

d, e, f son de manera especialmente preferente 0.

n es de manera especialmente preferente un número entero de 3 a 7.

R^1 es de manera especialmente preferente igual a alquilo C_1-C_{12} lineal o ramificado, fenilo o $C(O)(alquilo C_1-C_6)$, estando alquilo en R^1 sustituido con 1 a 2 representantes del grupo OH, O(alquilo C_1-C_{12}), $OC(O)(alquilo C_1-C_{12})$, $C(O)(alquilo C_1-C_{12})$, $C(O)O(alquilo C_1-C_{12})$, $C(O)O(arilo C_6-C_{10})$ y alquilo C_1-C_{12} .

R^2 es de manera especialmente preferente igual a alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, estando alquilo en R^2 no sustituido o sustituido con 1 a 2 representantes del grupo OH, O(alquilo C_1-C_{12}), O(arilo C_6), $C(O)O(alquilo C_1-C_{12})$, $C(O)O(arilo C_6)$, alquilo C_1-C_{12} , arilo C_6 , halógeno y CF_3 .

Se prefieren especialmente compuestos metálicos de fórmula (A-1), (B-1) o (C-1), en los que todos los símbolos e índices tienen los significados especialmente preferentes.

5 De manera muy especialmente preferente tienen los símbolos e índices en las fórmulas (A-1), (B-1) o (C-1) el siguiente significado:

Y es de manera muy especialmente preferente igual a Cl o O(alquilo C₁-C₁₈).

10 Además de manera muy especialmente preferente, dos representantes del grupo X e Y conjuntamente junto con el átomo de Sn al que están unidos forman un anillo.

a es de manera muy especialmente preferente 1, 2, 3 o 4.

b es de manera muy especialmente preferente 1, 2 o 3.

c es de manera muy especialmente preferente 1 o 2.

15 d, e, f son de manera muy especialmente preferente 0.

n es de manera muy especialmente preferente un número entero de 3 a 5.

R¹ es de manera muy especialmente preferente igual a alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, estando alquilo en R¹ sustituido con 1 a 2 representantes del grupo OH y C(O)O(alquilo C₁-C₈).

20 R² es de manera muy especialmente preferente igual a alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, estando alquilo en R² no sustituido.

Se prefieren muy especialmente compuestos metálicos de fórmula (A-1), (B-1) o (C-1), en los que todos los símbolos e índices tienen los significados muy especialmente preferentes.

25 Siempre que no se indique lo contrario, el término alquilo comprende alquilo lineal o ramificado.

Otra forma de realización preferente se refiere al uso de acuerdo con la invención de uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A), (B) o (C), en la que

30 M^A es Sn, Ti, Zr, Hf, Fe o Zn;

M^B es de manera igual o distinta Sn, Ti, Zr, Hf o Fe;

M^C es de manera igual o distinta Sn, Ti, Zr o Hf;

a es un número entero de 1 a m-1;

35 b es un número entero de 1 a m-2;

c es 1,

teniendo los demás símbolos los significados indicados anteriormente.

40 Otra forma de realización especialmente preferente se refiere al uso de acuerdo con la invención de uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A), (B) o (C), en la que Y es OR², en particular O(alquilo C₁-C₁₈).

Otra forma de realización muy especialmente preferente se refiere al uso de acuerdo con la invención de uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A), (B) o (C), en la que M^A, M^B y M^C son Sn y en la que Y es OR², en particular O(alquilo C₁-C₁₈).

45 Otra forma de realización preferente se refiere al uso de acuerdo con la invención de uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A), (B) o (C), en la que M^A, M^B y M^C son Sn.

50 Una forma de realización preferente se refiere al uso de acuerdo con la invención de uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A), (B) o (C), en la que M^A, M^B y M^C son Sn y en la que

a es un número entero de 1 a m-1;

55 b es un número entero de 1 a m-2;

c es 1.

60 Los compuestos metálicos usados de acuerdo con la invención o bien pueden obtenerse comercialmente o pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos conocidos en la bibliografía (véase por ejemplo el documento WO 2011/051465 o WO 2009/132784).

En una forma de realización pueden obtenerse los compuestos metálicos de acuerdo con la invención mediante reacción de

65 (i) una o varias sales metálicas de fórmula (D),

MZ_m (D)

en la que

5 M es Sn, Ti, Zr, Hf, Fe o Zn;

Z es halógeno, O(alquilo C₁-C₁₂) o OCOCH₃;

10 m es 2, cuando M es Zn;
3, cuando M es Fe; y
4, cuando M es Sn, Ti, Zr, Hf;

con

15 (ii) de 1 a m equivalentes de uno o varios mercaptanos de fórmula (E),

R¹SH (E)

en la que

20 R¹ es de manera igual o distinta alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₈ lineal o ramificado, alquino C₂-C₁₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀ o C(O)(alquilo C₁-C₁₈),
estando R¹ no sustituido o sustituido con 1 a 3 representantes del grupo OH, O(alquilo C₁-C₁₈), O(alqueno C₂-C₁₈),
25 O(alquino C₂-C₁₈), O(arilo C₆-C₁₀), OC(O)(alquilo C₁-C₁₈), OC(O)(alqueno C₂-C₁₈),
OC(O)(alquino C₂-C₁₈), OC(O)(arilo C₆-C₁₀), OS(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), OS(O)₂(alqueno C₂-C₁₈),
OS(O)₂(alquino C₂-C₁₈), OS(O)₂(arilo C₆-C₁₀), C(O)H, C(O)(alquilo C₁-C₁₈), C(O)(alqueno C₂-C₁₈),
C(O)(alquino C₂-C₁₈), C(O)(arilo C₆-C₁₀), C(O)OH, C(O)O(alquilo C₁-C₁₈), C(O)O(alqueno C₂-C₁₈),
C(O)O(alquino C₂-C₁₈), C(O)O(arilo C₆-C₁₀), SH, S(alquilo C₁-C₁₈), S(alqueno C₂-C₁₈), S(alquino C₂-C₁₈),
30 S(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂(alqueno C₂-C₁₈), S(O)₂(alquino C₂-C₁₈), S(O)₂(arilo C₆-C₁₀),
S(O)₂OH, S(O)₂O(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂O(alqueno C₂-C₁₈), S(O)₂O(alquino C₂-C₁₈), S(O)₂O(arilo C₆-C₁₀),
alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alquino C₂-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, halógeno, CF₃ y CN;

y

35 (iii) m equivalentes de uno o varios alcoholatos de fórmula (F),

R²OM* (F)

en la que

40 M* es Li, Na, K, Mg, Ca o Al;

45 R² es de manera igual o distinta H, alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₈ lineal o ramificado,
alquino C₂-C₁₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀,
estando respectivamente alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, arilo en R², R³ independientemente entre
sí no sustituido o sustituido con 1 a 3 representantes del grupo OH, O(alquilo C₁-C₁₈), O(arilo C₆-C₁₀),
OC(O)(alquilo C₁-C₁₈), OC(O)(arilo C₆-C₁₀), OS(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), OS(O)₂(arilo C₆-C₁₀), C(O)H,
C(O)(alquilo C₁-C₁₈), C(O)(arilo C₆-C₁₀), C(O)OH, C(O)O(alquilo C₁-C₁₈), C(O)O(arilo C₆-C₁₀), SH, S(alquilo
50 C₁-C₁₈), S(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂OH, S(O)₂O(alquilo C₁-C₁₈),
S(O)₂O(arilo C₆-C₁₀), alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, halógeno, CF₃ y CN;

(iv) eventualmente en presencia del 0,1 % al 11,0 % en peso de H₂O, con respecto a la una o varias sales de metal de fórmula (D).

55 En la fórmula (D), Z es preferentemente halógeno o O(alquilo C₁-C₄), de manera especialmente preferente Cl, OCH₃,
OC₂H₅, OC₃H₇ o OC₄H₉, de manera muy especialmente preferente Cl.

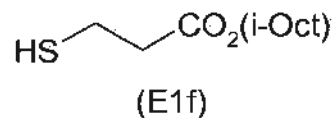
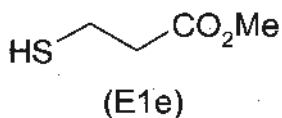
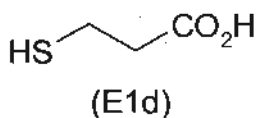
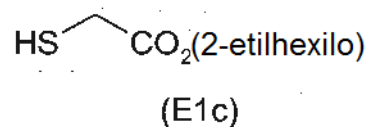
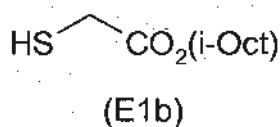
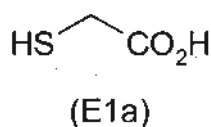
Como mercaptanos de fórmula (E) se prefieren mercaptanos de fórmulas (E1), (E2), (E3), (E4) y (E5).

60 E1:

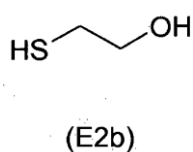
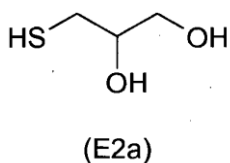
HS-(alquil C₁-C₂)-CO₂R^{E1} (E1)

con R^{E1} = H, alquilo C₁-C₈

65



E2:



5

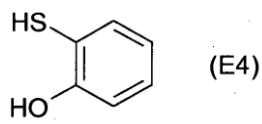
E3:



10

15

E4:



20

E5:



Los compuestos preferentes de fórmula (E1) son los compuestos (E1a), (E1b), (E1c), (E1d), (E1e) y (E1f).

25

Los compuestos preferentes de fórmula (E2) son los compuestos (E2a) y (E2b).

Los compuestos preferentes de fórmula (E3) son los compuestos (E3a) y (E3b).

30

Como mercaptanos de fórmula (E) se prefieren especialmente mercaptanos de fórmulas (E1b), (E1c), (E1e), (E1f), (E2a) y (E2b).

Como mercaptanos de fórmula (E) se prefieren muy especialmente mercaptanos de fórmulas (E1b), (E1c), (E1e), (E1f) y (E2a).

35

En la fórmula (F) es M* preferentemente Na, K o Mg, de manera especialmente preferente Na o K, de manera muy especialmente preferente Na.

40

La proporción de los compuestos metálicos (A), (B) y (C) uno con respecto a otro puede verse influida por ejemplo mediante la presencia o ausencia de agua durante la preparación. En general se aplica lo siguiente: cuanto menos agua esté presente durante la preparación, más alta es la proporción de (A). Cuanto más agua esté presente en la preparación, más alta es la proporción de (C).

45

La reacción de los compuestos (D), (E) y (F) se realiza en presencia o ausencia de un disolvente, preferentemente en presencia de un disolvente.

Si se realiza la reacción en presencia de un disolvente, entonces el disolvente es en particular preferentemente un alcohol de fórmula (G),



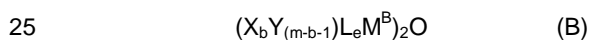
5 en la que R^2 en la fórmula (G) tiene el mismo significado que R^2 en la fórmula (F).

10 Otros disolventes preferentes son polietilenglicoles, polipropilenglicoles, glicerol, carbonato de glicerol, alcoholes C1-C5, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicol o mezclas de los mismos. Se prefieren también otros disolventes habituales en la química de poliuretano.

15 En general se realiza la reacción de los compuestos (D), (E) y (F) a una temperatura en el intervalo de 0 °C a 120 °C, preferentemente de 20 °C a 100 °C, de manera especialmente preferente de 40 °C a 80 °C durante un espacio de tiempo de 5 min a 24 h, preferentemente de 10 min a 8 h, de manera especialmente preferente de 30 min a 3 h. El procesamiento se realiza según procedimientos conocidos por el experto.

20 El objeto de la invención es también el uso de uno o varios compuestos metálicos, que pueden obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente, como catalizador para la preparación de polímeros.

La invención se refiere también a compuestos metálicos de fórmula (A), (B) o (C),



30 como catalizador para la preparación de polímeros, caracterizado por que los símbolos M^A , M^B , M^C , X, Y, L así como los índices m, a, b, c, d, e, f, n tienen el siguiente significado:

M^A es Sn;

35 M^B es Sn;

M^C es Sn;

40 X es $\sim SR^1$;

Y es OR^2 ;

L es un ligando neutro y de manera igual o distinta;

45 o al menos dos representantes del grupo X e Y conjuntamente junto con el átomo M al que están unidos forman al menos un anillo;

m es 4;

50 a es un número entero de 1 a m-1;

b es un número entero de 1 a m-2;

c es 1;

55 d, e, f respectivamente son independientemente entre sí un número entero de 0 a 6-m;

n es un número entero de 3 a 12,

60 teniendo los símbolos R^1 , R^2 , R^3 y \sim el siguiente significado:

\sim es un enlace al átomo M;

65 R^1 es de manera igual o distinta alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₈ lineal o ramificado, alquino C₂-C₁₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀ o C(O)(alquilo C₁-C₁₈), estando R^1 no sustituido o sustituido con 1 a 3 representantes del grupo OH, O(alquilo C₁-C₁₈), O(alqueno

5 C₂-C₁₈), O(alquino C₂-C₁₈), O(arilo C₆-C₁₀), OC(O)(alquilo C₁-C₁₈), OC(O)(alqueno C₂-C₁₈), OC(O)(alquino C₂-C₁₈), OC(O)(arilo C₆-C₁₀), OS(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), OS(O)₂(alqueno C₂-C₁₈), OS(O)₂(alquino C₂-C₁₈), OS(O)₂(arilo C₆-C₁₀), C(O)H, C(O)(alquilo C₁-C₁₈), C(O)(alqueno C₂-C₁₈), C(O)(alquino C₂-C₁₈), C(O)(arilo C₆-C₁₀), C(O)OH, C(O)O(alquilo C₁-C₁₈), C(O)O(alqueno C₂-C₁₈), C(O)O(alquino C₂-C₁₈), C(O)O(arilo C₆-C₁₀), SH, S(alquilo C₁-C₁₈), S(alqueno C₂-C₁₈), S(alquino C₂-C₁₈), S(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂(alqueno C₂-C₁₈), S(O)₂(alquino C₂-C₁₈), S(O)₂(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂OH, S(O)₂O(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂O(alqueno C₂-C₁₈), S(O)₂O(alquino C₂-C₁₈), S(O)₂O(arilo C₆-C₁₀), alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alquino C₂-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, halógeno, CF₃ y CN;

10 R² es de manera igual o distinta H, alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₈ lineal o ramificado, alquino C₂-C₁₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀, estando respectivamente alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, arilo en R² independientemente entre sí no sustituido o sustituido con 1 a 3 representantes del grupo OH, O(alquilo C₁-C₁₈), O(arilo C₆-C₁₀), OC(O)(alquilo C₁-C₁₈), OC(O)(arilo C₆-C₁₀), OS(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), OS(O)₂(arilo C₆-C₁₀), C(O)H, C(O)(alquilo C₁-C₁₈), C(O)(arilo C₆-C₁₀), C(O)OH, C(O)O(alquilo C₁-C₁₈), C(O)O(arilo C₆-C₁₀), SH, S(alquilo C₁-C₁₈), S(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂OH, S(O)₂O(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂O(arilo C₆-C₁₀), alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, halógeno, CF₃ y CN.

20 De acuerdo con la invención se usan el uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A), (B) o (C) como catalizador para la preparación de polímeros.

Preferentemente, el polímero es un compuesto de poliadición de poliisocianato, un poliéster o un polisiloxano, de manera especialmente preferente un compuesto de poliadición de poliisocianato.

25 Preferentemente, el compuesto de poliadición de poliisocianato es un poliuretano.

Además preferentemente el polímero, en particular el compuesto de poliadición de poliisocianato, de manera especialmente preferente el poliuretano es un elastómero.

30 Es también objeto de la invención un procedimiento para la preparación de compuestos de poliadición de poliisocianato, caracterizado por que se usan uno o varios compuestos metálicos de fórmula (A), (B) o (C) como catalizador.

35 La preparación de los compuestos de poliadición de poliisocianato se realiza mediante procedimientos conocidos por el experto. Dependiendo de la aplicación se mezclan los componentes reactivos a temperatura ambiente o calentados previamente. Éstos pueden procesarse con el uso de los catalizadores de acuerdo con la invención durante un espacio de tiempo claramente prolongado, dado que el tiempo de trabajo o el tiempo o el tiempo de flujo es claramente prolongado en comparación con el uso de sistemas de catalizador no latentes (por ejemplo aplicación de lacas de poliuretano de 2 componentes). Las temperaturas de precalentamiento se encuentran preferentemente en un intervalo de 30 °C a 120 °C, de manera especialmente preferente de 30 °C a 60 °C. La activación de los catalizadores de acuerdo con la invención se realiza mediante energía térmica. La entrada puede realizarse de manera interna mediante reacción exotérmica de iniciación o de manera externa, por ejemplo mediante piezas moldeadas calentadas previamente. La reacción de curado se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 120 °C, de manera especialmente preferente de 60 °C a 90 °C.

45 Pueden formularse sistemas de curado con tiempos de procesamiento claramente prolongados y/o tiempos de curado más cortos y/o temperaturas de curado más bajas y/o grados de conversión más altos. Sin embargo pueden seleccionarse también temperaturas de reacción más altas para conseguir una aceleración térmica adicional de los sistemas de curado.

50 Los poliisocianatos (a) adecuados para la preparación de compuestos de poliadición de poliisocianato, en particular poliuretanos son los poliisocianatos orgánicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos en sí conocidos por el experto, con al menos dos grupos isocianato por molécula así como mezclas de los mismos. Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos adecuados son diisocianatos o triisocianatos, tales como por ejemplo butanodiisocianato, pentanodiisocianato, hexanodiisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (triisocianatononano, TIN) y sistemas cíclicos, tales como por ejemplo 4,4'-metileno-bis(ciclohexilendiisocianato), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), así como ω,ω'-diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H₆XDI). Como poliisocianatos aromáticos pueden usarse por ejemplo 1,5-naftalenodiisocianato, diisocianatodifenilmetano (2,2'-, 2,4'- y 4,4'-MDI o mezclas de los mismos), diisocianatometilbenceno (2,4- y 2,6-toluidilendiisocianato, TDI) y mezclas técnicas de los dos 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).

65 Además pueden usarse sin embargo también los productos secundarios en sí conocidos de los poliisocianatos orgánicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos mencionados anteriormente con estructura carbodiimida, uretonimina, uretdiona, alofanato, biuret y/o isocianurato, así como prepolímeros que se obtienen

mediante reacción del poliisocianato con compuestos con grupos reactivos frente a grupos isocianato.

El componente poliisocianato (a) puede encontrarse en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son aquéllos que presentan una solubilidad suficiente del componente poliisocianato y están libres de grupos reactivos frente a isocianatos. Los ejemplos de tales disolventes son acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona, metilisoamylcetona, 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, disolvente nafta, acetato de 2-metoxipropilo (MPA).

El componente isocianato puede contener además coadyuvantes y aditivos habituales, tales como por ejemplo agentes mejoradores de la reología (por ejemplo carbonato de etileno, carbonato de propileno, ésteres dibásicos, ésteres de ácido cítrico), estabilizadores (por ejemplo ácidos de Broenstedt y ácidos de Lewis, tales como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico, cloruro de benzoilo, ácidos organominerales tales como fosfato de dibutilo, además ácido adípico, ácido málico, ácido succínico, ácido tartárico o ácido cítrico), agentes protectores frente a UV (por ejemplo 2,6-dibutil-4-metilfenol), agentes protectores frente a la hidrólisis (por ejemplo carbodiimidas estéricamente impedidas), emulsionantes así como catalizadores (por ejemplo trialkilaminas, diazabiciclooctano, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, N-alkil-morfolina, octoato de plomo, zinc, estaño, calcio, octoato de magnesio, los correspondientes naftenatos y p-nitrofenolato y/o también fenilneodecanoato de mercurio) y cargas (por ejemplo creta), eventualmente colorantes que pueden incorporarse en el poliuretano/ la poliurea que va a formarse más tarde (que por tanto dispone de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff) y/o pigmentos de color.

Como compuestos reactivos con NCO (b) pueden usarse todos los compuestos conocidos por el experto que presentan una funcionalidad OH o NH promedio de al menos 1,5. Estos 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 glicerol, trimetilolpropano) y tetraoles (por ejemplo pentaeritritol), poliaminas de cadena corta sin embargo también compuestos de polihidroxilo de peso molecular superior tales como polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles, polisiloxanopolioles, poliaminas y polieterpoliaminas así como polibutadienopolioles.

Los polieterpolioles son accesibles de manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas con catálisis básica o uso de compuestos de cianuro de metal doble (compuestos DMC). Las moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de polieterpolioles son por ejemplo polioles sencillos, de bajo peso molecular, agua, poliaminas orgánicas con al menos dos enlaces N-H o mezclas discrecionales de moléculas iniciadoras de este tipo. Las moléculas iniciadoras preferentes para la preparación de polieterpolioles mediante alcoxilación, en particular según el procedimiento DMC, son en particular polioles sencillos tales como etilenglicol, propilenglicol-1,3 y butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, neopentilglicol, 2-etilhexanodiol-1,3, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol así como ésteres de este tipo de polioles de bajo peso molecular, que presentan grupos hidroxilo con ácidos dicarboxílicos del tipo mencionado anteriormente a modo de ejemplo o productos de etoxilación o de propoxilación de bajo peso molecular de polioles sencillos de este tipo o mezclas discrecionales de alcoholes modificados o no modificados de este tipo. Los óxidos de alquileo adecuados para la alcoxilación son en particular óxido de etileno y/u óxido de propileno que pueden usarse en cualquier orden o también en mezcla en la alcoxilación.

Los poliesterpolioles pueden prepararse de manera conocida mediante policondensación de derivados de ácido policarboxílico de bajo peso molecular, tales como por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecandioico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico, ácido graso trimérico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido trimelítico, con polioles de bajo peso molecular, tales como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butanotriol-1,2,4, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol, o mediante polimerización de apertura de anillo de ésteres de ácidos carboxílicos cíclicos, tales como ϵ -caprolactona. Además pueden policondensarse también derivados de ácido hidroxicarboxílico, tales como por ejemplo ácido láctico, ácido cinámico o ácido ω -hidroxicaprónico para dar poliesterpolioles. Sin embargo pueden usarse también poliesterpolioles de origen oleoquímico. Los poliesterpolioles de este tipo pueden prepararse por ejemplo mediante apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contiene ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados al menos parcialmente con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y mediante transesterificación parcial posterior de los derivados de triglicéridos para dar alquilesterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

La preparación de poliacrilatopolioles adecuados se conoce en sí por el experto. Éstos se obtienen mediante polimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo o mediante copolimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo con eventualmente otros monómeros olefinicamente insaturados, tales 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. Los

monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo adecuados son en particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, la mezcla de isómeros de acrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse mediante adición de óxido de propileno a ácido acrílico así como la mezcla de isómeros de metacrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse mediante adición de óxido de propileno a ácido metacrílico. Los iniciadores de radicales adecuados son aquéllos del grupo de los compuestos azoicos, tales como por ejemplo azoisobutironitrilo (AIBN), o del grupo de los peróxidos, tales como por ejemplo di-terc-butilperóxido.

El componente (b) puede encontrarse en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son aquéllos que presentan una solubilidad suficiente del componente. Los ejemplos de tales 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, disolvente nafta, acetato de 2-metoxipropilo (MPA). Además pueden llevar los disolventes también grupos reactivos frente a isocianatos. Los ejemplos de tales disolventes reactivos son aquéllos que presentan una funcionalidad promedio de grupos reactivos frente a isocianatos de al menos 1,8. 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 glicerol, trimetilolpropano), sin embargo también diaminas de bajo peso molecular, tales como por ejemplo poli(éster de ácido aspártico).

Las polieteraminas que pueden usarse como componente (b) son en particular diaminas o triaminas. Los compuestos de este tipo se comercializan por ejemplo por la empresa Huntsman con la denominación Jeffamine® o por la empresa BASF como polieteraminas.

Como componente reticulador o agente de alargamiento de la cadena se usan en la mayoría de los casos polioles de cadena corta o poliaminas. Los agentes de alargamiento de la cadena típicos son dietiltoluidiamina (DETDA), 4,4'-metilénbis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA), 4,4'-metilénbis-(2,6-diisopropil)-anilina (MDIPA), 4,4'-metilén-bis-(3-cloro-2,6-dietil)-anilina (MCDEA), dimetiltiltoluidiamina (DMTDA, Ethacure® 300), N,N'-di(sec-butil)-amino-bifenilmetano (DBMDA, Unilink® 4200) o N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina (Unilink® 4100), 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilmetano (MBOCA), di-p-aminobenzoato de trimetilenglicol (Polacure 740M). Los agentes de alargamiento de la cadena amínicos alifáticos pueden usarse igualmente o usarse conjuntamente. Igualmente pueden usarse 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y HQEE (hidroquinona-di(β-hidroxietil)éter).

El procedimiento para la preparación de los productos de poliadición de poliisocianato puede realizarse en presencia de agentes mejoradores de la reología, estabilizadores, agentes protectores frente a UV, catalizadores, agentes protectores frente a la hidrólisis, emulsionantes, cargas, colorantes que pueden incorporarse eventualmente (que por tanto disponen de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff) y/o pigmentos de color habituales. Se prefiere también una adición de zeolitas.

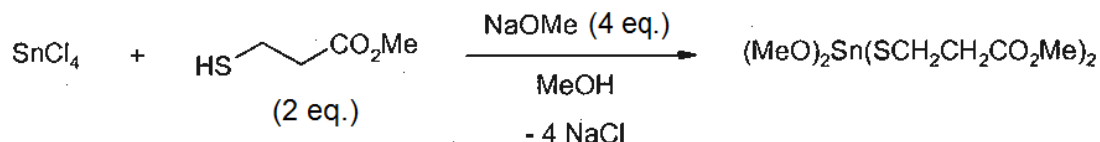
Los coadyuvantes y aditivos preferentes son agentes expansores, cargas, creta, hollín o zeolitas, agentes ignífugos, pastas de color, agua, agentes antimicrobianos, agentes mejoradores del flujo, agentes tixotrópicos, agentes de modificación de superficie y agentes retardadores en la preparación de los productos de poliadición de poliisocianato. Otros coadyuvantes y aditivos comprenden desespumantes, emulsionantes, estabilizadores de espuma y agentes reguladores de célula. Un resumen está contenido en G. Oertel, Polyurethane Handbook, 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Múnich, 1994, cap. 3.4.

Los agentes espumantes típicos son fluorocarbonos, pentano, ciclopentano, agua y/o dióxido de carbono.

Los catalizadores latentes pueden usarse para la preparación de espumas blandas y duras, revestimientos, adhesivos y sustancias de obturación, espumas semiduras, espumas integrales, elastómeros de pulverización y colada, resinas y aglutinantes en la química de poliuretano así como de poliuretanos termoplásticos.

Además pueden usarse los catalizadores de acuerdo con la invención para la preparación de siliconas y poliésteres.

La invención se explica en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos**A) ejemplos de síntesis****5 Ejemplo 1 (preparación de catalizador 1)**

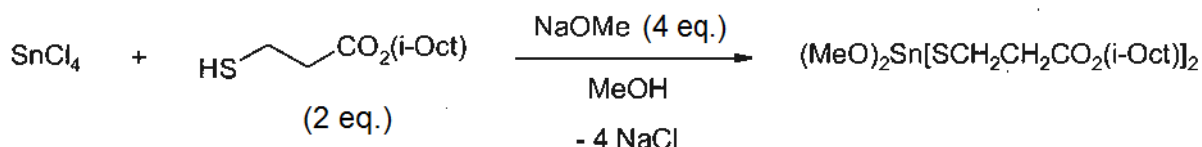
10 A una solución de 102,5 g de tetracloruro de estaño (0,3934 mol) en 500 g de metanol se dosificaron 94,5 g de 3-mercaptopropionato de metilo (0,7868 mol). Entonces se dosificaron 283,4 g de una solución metanólica al 30 % de metilato de sodio (1,5736 mol), no sobrepasando la temperatura 60 °C. A continuación se agitó durante 1 h a 60 °C. La solución producida se separó por decantación del precipitado de NaCl y se separó por destilación el metanol usando un rotavapor (100 mbar, baño de agua: 80 °C). Se obtuvo un líquido altamente viscoso.

15 FK de la solución metanólica [% en peso]: calc.: 18,6
hall.: 20,7

20 El valor FK indica el contenido en producto de la solución metanólica en % en peso, con respecto a 100 g de la solución. Éste se determina después de que se separara por destilación el metanol tal como se ha descrito anteriormente (rotavapor, 100 mbar, baño de agua: 80 °C).

25 Análisis elemental [% en peso]: Sn (calc.): 28,2
Sn (hall.): 28,0
Cl (calc.): 0,0
Cl (hall.): 0,1

30 Para estudios de aplicación técnica se recristalizó el producto al 20 % en polietilenglicol 400. Para ello se mezclaron 100 g de solución con la correspondiente cantidad de polietilenglicol 400 y se separó por destilación el exceso de metanol. Se obtuvo una solución aproximadamente al 20 % en polietilenglicol 400.

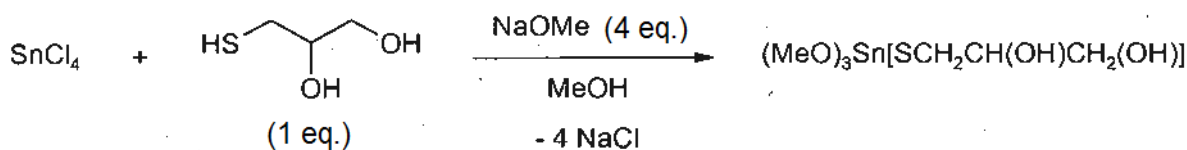
Ejemplo 2 (preparación de catalizador 2)

35 A una solución de 102,5 g de tetracloruro de estaño (0,3934 mol) en 500 g de metanol se dosificaron 171,8 g de 3-mercaptopropionato de isooctilo (0,7868 mol). Entonces se dosificaron 283,4 g de una solución metanólica al 30 % de metilato de sodio (1,5736 mol), no sobrepasando la temperatura 60 °C. A continuación se agitó durante 1 h a 60 °C. La solución producida se separó por decantación del precipitado de NaCl y se separó por destilación el metanol usando un rotavapor (100 mbar, baño de agua: 80 °C). Se obtuvo un líquido.

40 FK de la solución metanólica [% en peso]: calc.: 25,1
hall.: 25,9

45 Análisis elemental [% en peso]: Sn (calc.): 19,3
Sn (hall.): 19,8
Cl (calc.): 0,0
Cl (hall.): 0,1

50 Para estudios de aplicación técnica se recristalizó el producto al 20 % en polietilenglicol 400. Para ello se mezclaron 100 g de solución con la correspondiente cantidad de polietilenglicol 400 y se separó por destilación el exceso de metanol. Se obtuvo una solución aproximadamente al 20 % en polietilenglicol 400.

Ejemplo 3 (preparación de catalizador 3)

5 A una solución de 102,5 g de tetracloruro de estaño (0,3934 mol) en 500 g de metanol se dosificaron 42,6 g de 3-mercapto-1,2-propanodiol (0,3934 mol). Entonces se dosificaron 283,4 g de una solución metanólica al 30 % de metilato de sodio (1,5736 mol), no sobrepasando la temperatura 60 °C. A continuación se agitó durante 1 h a 60 °C. La solución producida se separó por decantación del precipitado de NaCl y se separó por destilación el metanol usando un rotavapor (100 mbar, baño de agua: 80 °C). Se obtuvo un sólido.

10

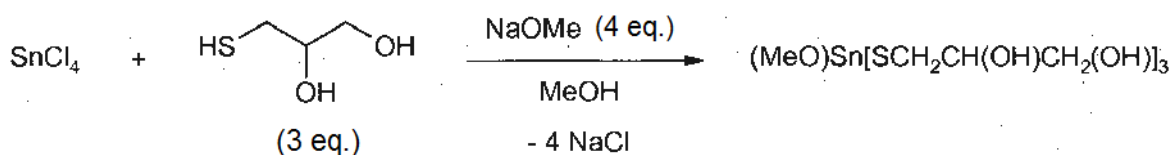
FK de la solución metanólica [% en peso]: calc.: 15,0
hall.: 12,9

15

Análisis elemental [% en peso]: Cl (calc.): 0,0
Cl (hall.): 0,1

Para estudios de aplicación técnica se recristalizó el producto al 20 % en polietilenglicol 400. Para ello se mezclaron 100 g de solución con la correspondiente cantidad de polietilenglicol 400 y se separó por destilación el exceso de metanol. Se obtuvo una solución aproximadamente al 20 % en polietilenglicol 400.

20

Ejemplo 4 (preparación de catalizador 4)

25 A una solución de 102,5 g de tetracloruro de estaño (0,3934 mol) en 500 g de metanol se dosificaron 127,8 g de 3-mercapto-1,2-propanodiol (1,1802 mol). Entonces se dosificaron 283,4 g de una solución metanólica al 30 % de metilato de sodio (1,5736 mol), no sobrepasando la temperatura 60 °C. A continuación se agitó durante 1 h a 60 °C. La solución producida se separó por decantación del precipitado de NaCl y se separó por destilación el metanol usando un rotavapor (100 mbar, baño de agua: 80 °C). Se obtuvo un sólido.

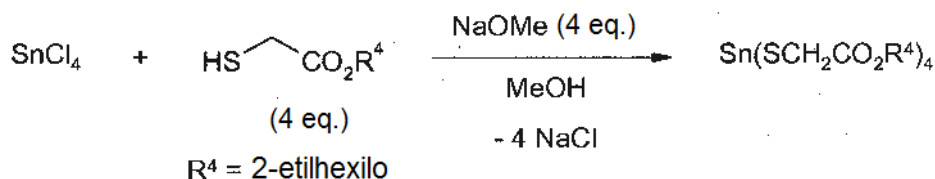
30

FK de la solución metanólica [% en peso]: calc.: 20,2
hall.: 20,8

35

Análisis elemental [% en peso]: Sn (calc.): 25,0
Sn (hall.): 24,8
Cl (calc.): 0,0
Cl (hall.): 0,2

40 Para estudios de aplicación técnica se recristalizó el producto al 20 % en polietilenglicol 400. Para ello se mezclaron 100 g de solución con la correspondiente cantidad de polietilenglicol 400 y se separó por destilación el exceso de metanol. Se obtuvo una solución aproximadamente al 20 % en polietilenglicol 400.

Ejemplo 5 (preparación de catalizador 5)

45

A una solución de 102,5 g de tetracloruro de estaño (0,3934 mol) en 500 g de metanol se dosificaron 321,6 g de tioglicolato de 2-etilhexilo (1,5736 mol). Entonces se dosificaron 283,4 g de una solución metanólica al 30 % de metilato de sodio (1,5736 mol), no sobrepasando la temperatura 60 °C. A continuación se agitó durante 1 h a 60 °C.

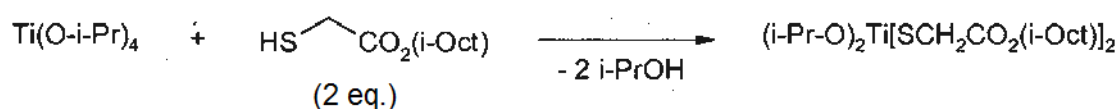
La solución producida se separó por decantación del precipitado de NaCl y se separó por destilación el metanol usando un rotavapor (100 mbar, baño de agua: 80 °C). Se obtuvo un sólido.

5 FK de la solución metanólica [% en peso]: calc.: 33,0
hall.: 34,7

10 Análisis elemental [% en peso]: Sn (calc.): 12,7
Sn (hall.): 12,7
Cl (calc.): 0,0
Cl (hall.): 0,1

15 Para estudios de aplicación técnica se recristalizó el producto al 20 % en polietilenglicol 400. Para ello se mezclaron 100 g de solución con la correspondiente cantidad de polietilenglicol 400 y se separó por destilación el exceso de metanol. Se obtuvo una solución aproximadamente al 20 % en polietilenglicol 400.

Ejemplo 6 (preparación de catalizador 6)

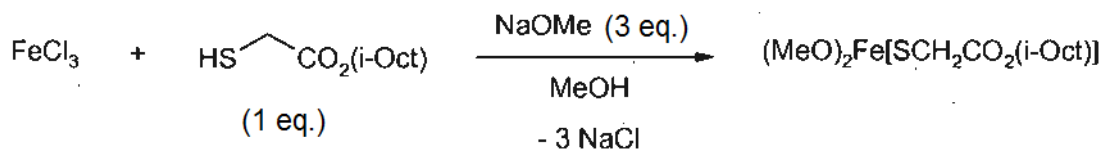


20 A 50 g de tetraisopropóxido de titanio (0,1760 mol) se dosificaron 71,9 g de tioglicolato de isoocilo (0,3520 mol). Entonces se separaron por destilación aproximadamente 21,0 g de isopropanol con presión reducida (aproximadamente 50 mbar) a 80 °C. Se obtuvieron 100,9 g de producto, lo que corresponde al valor teóricamente esperado.

25 Para estudios de aplicación técnica se recristalizó el producto al 20 % en polietilenglicol 400. Para ello se mezclaron 100 g de solución con la correspondiente cantidad de polietilenglicol 400 y se separó por destilación el metanol. Se obtuvo una solución aproximadamente al 20 % en polietilenglicol 400.

Ejemplo 7 (preparación de catalizador 7)

30



35 A una solución de 81,1 g de cloruro de hierro(III) (0,500 mol) en 500 g de metanol se dosificaron 102,2 g de tioglicolato de isoocilo (0,500 mol). Entonces se dosificaron 270,0 g de una solución metanólica al 30 % de metilato de sodio (1,500 mol), no sobrepasando la temperatura 60 °C. A continuación se agitó durante 1 h a 60 °C. La solución producida se separó por decantación del precipitado de NaCl y se separó por destilación el metanol usando un rotavapor (100 mbar, baño de agua: 80 °C). Se obtuvo un líquido.

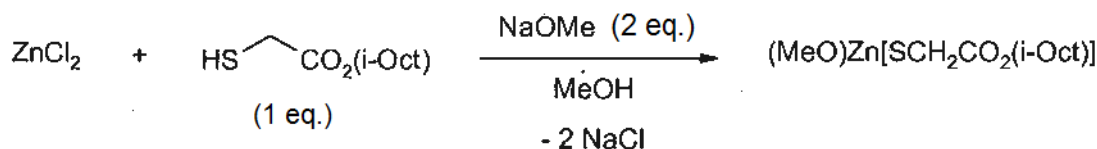
40 FK de la solución metanólica [% en peso]: calc.: 19,0
hall.: 15,8

45 Análisis elemental [% en peso]: Fe (calc.): 2,7
Fe (hall.): 2,7
Cl (calc.): 0,0
Cl (hall.): 0,7 (contenido en Na: 0,4)

Se disolvieron 158 g de solución metanólica en 100 g de PEG 400 y se extrajo el metanol en exceso. Se obtuvo una solución aproximadamente al 20 % para el estudio de aplicación técnica adicional.

50

Ejemplo 8 (preparación de catalizador 8)



5 A una solución de 68,2 g de cloruro de zinc(II) (0,500 mol) en 500 g de metanol se dosificaron 102,2 g de tioglicolato de isoocilo (0,500 mol). Entonces se dosificaron 180,0 g de una solución metanólica al 30 % de metilato de sodio (1,000 mol), no sobrepasando la temperatura 60 °C. A continuación se agitó durante 1 h a 60 °C. La solución obtenida se separó por decantación del precipitado de NaCl y se separó por destilación el metanol usando un rotavapor (100 mbar, baño de agua: 80 °C). Se obtuvo un líquido.

10

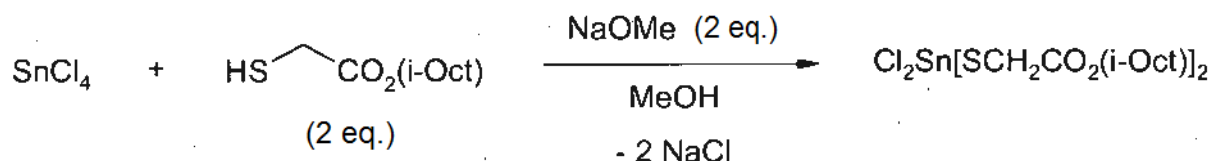
FK de la solución metanólica [% en peso]: calc.: 18,9
hall.: 18,1

15

Análisis elemental [% en peso]: Zn (calc.): 21,8
Zn (hall.): 21,6

Se disolvieron 138 g de solución metanólica en 100 g de PEG 400 y se extrajo el metanol en exceso. Se obtuvo una solución aproximadamente al 20 % para el estudio de aplicación técnica adicional.

20 **Ejemplo 9 (preparación de catalizador 9)**



25

A una solución de 102,5 g de tetracloruro de estaño (0,3934 mol) en 500 g de metanol se dosificaron 321,6 g de tioglicolato de isoocilo (0,7868 mol). Entonces se dosificaron 141,7 g de una solución metanólica al 30 % de metilato de sodio (0,7868 mol), no sobrepasando la temperatura 60 °C. A continuación se agitó durante 1 h a 60 °C. La solución producida se separó por decantación del precipitado de NaCl y se separó por destilación el metanol usando un rotavapor (100 mbar, baño de agua: 80 °C). Se obtuvo un líquido.

30

FK de la solución metanólica [% en peso]: calc.: 27,4
hall.: 28,3

35

Análisis elemental [% en peso]: Sn (calc.): 19,8
Sn (hall.): 19,8
Cl (calc.): 11,8
Cl (hall.): 11,2

Se realizaron estudios de aplicación técnica con el producto al 100 %.

40 **B) Ejemplos de aplicación**

a) Formulaciones de elastómero - una comparación de catalizadores de acuerdo con la invención con catalizadores del estado de la técnica

45

Tabla 1: composición de las formulaciones de elastómero

Componente	Definición	Función	Cantidad [g]
MDQ 23165 ^a	Éster de MDI ^b	Prepolímero	100
D 20 ^a	esterpoliol	agente de alargamiento de la cadena	180
BDO 1,4 ^a	1,4-Butanodiol	agente de alargamiento de la cadena	variable ^c
Catalizador	variable ^c	catalizador	variable ^c

^a puede obtenerse comercialmente de la empresa Baule
^b MDI = difenilmetano-4,4'-diisocianato
^c véase la tabla 2

Los componentes se calentaron hasta 50 °C y se mezclaron bien en una Speedmixer DAC 400 FVZ (10 s 1200 rpm / 80 s 1750 rpm/ 40 s 1350 rpm / 10 s 1000 rpm) y a continuación se vertieron en un cuenco de aluminio (diámetro de 5 cm /altura de 1 cm). El cuenco de prueba se almacenó directamente durante 30 min en una placa de calefacción calentada hasta 90 °C. Tras enfriar hasta 23 °C (en el intervalo de aproximadamente 15 min) se determinó la dureza Shore A de la probeta en el lado superior e inferior según la norma DIN 53505.

5

Tabla 2: tiempo de trabajo de las formulaciones de elastómero y dureza Shore A de los elastómeros

Ejemplo	Catalizador	Cantidad de catalizador [g]	Cantidad de BDO [g]	Temperatura [°C]	PL ^d [min]	Shore A (arriba)	Shore A (abajo)
V1	TK 218 ^a	0,05	6,5	90	5	31	43
V2	Thor 535 ^b	0,5	9,1	90	5	38	41
9	1 ^c	4	8,6	80	6	35	45
10	1 ^c	4	8,6	90	6	43	52
11	3 ^c	7,5	7,8	70	13	24	39
12	3 ^c	7,5	7,8	80	13	26	40
13	3 ^c	7,5	7,8	90	13	26	36
14	3 ^c	7,5	7,8	100	13	27	37
15	3 ^c	10	6,0	70	12	29	45
16	3 ^c	10	6,0	80	12	35	48
17	3 ^c	10	6,0	90	12	42	45
18	3 ^c	10	6,0	100	12	43	50

^a TIB KAT 218 (dilaurato de dibutilestano) de la empresa TIB Chemicals
^b Thorcat 535 (neodecanoato de fenilo) de la empresa Thor Especialidades, S.A.
^c véase ejemplos de síntesis
^d tiempo de trabajo ("pot life"); tiempo hasta que comienza la gelificación

El objetivo es una dureza Shore A de aproximadamente 40 tras el enfriamiento (aproximadamente 30 min tras el calentamiento), lo que indica una capacidad de desmoldeo aceptable (comparación con tipo de Hg Thor 535). Sobre la superficie superior consiguieron las probetas una temperatura aproximadamente 15 K más baja que directamente sobre la placa de calefacción. Los catalizadores de acuerdo con la invención consiguieron durezas Shore A claramente más altas con tiempos de procesamiento más largos que Thor 535 o TK 218.

15 **b) Comprobación de la latencia mediante medición del desarrollo de calor en un sistema de modelo de resina de colada (basado en MDI)**

Tabla 3: composición de los componentes A y B del sistema de modelo de resina de colada

Componente		Definición	Cantidad [g]
Componente A	Sovermol 750 ^a	Poliéter/éster	29,5
	Desmophen 1155 ^b	Polialcohol con grupos éster y éter	62
	Catalizador	variable ^d	variable ^d
Componente B	Desmodur VL ^c	Polisocianato aromático a base de MDI ^e	42

^a que puede obtenerse comercialmente de la empresa BASF
^b que puede obtenerse comercialmente de la empresa Bayer
^c que puede obtenerse comercialmente de la empresa Bayer
^d véase la tabla 4
^e MDI = difenilmetano-4,4'-diisocianato

20 Los componentes A y B se mezclaron entre sí y se detectó la temperatura de la mezcla en intervalos de 1 minuto.

Tabla 4:

Catalizador	-	Thor 535 ^a	TK 218 ^b	3 ^c	1 ^c		
cantidad de catalizador [% en peso ^d]	-	0,5	0,25	0,05	0,1	0,5	0,5
tiempo [min]	Temperatura [°C]						
0	50	50	50	50	50	50	50
1	50	56	49	50	64	50,1	51
2	53	87	49	52	87	52,8	59,8
3	57	128	57	56	94	58,2	70,2

4	59	134	75	60	99	70,9	89,3
5	62	135	90	64	101	89,2	106
6	64	134	95	67	103	101,7	117,2
7	67		100	71	105	110	122,7
8	70		104	75	106	113,9	125
9	73		107	78	107	115,7	125,7
10	75		108	82	108	116,3	125,9
11	77		109	83	108	116,5	125,1
12	79		109	87	107	116	
13	81		109	90	106		
14	87		108	89			

^a Thorcat 535 (neodecanoato de fenilo) de la empresa Thor Especialidades, S.A.
^b TIB KAT 218 (dilaurato de dibutilestano) de la empresa TIB Chemicals
^c véase ejemplos de síntesis
^d con respecto a la suma de los componentes A y B

Los catalizadores de acuerdo con la invención, por ejemplo los catalizadores 1 y 3, mostraron el desarrollo típico de Hg con "tiempo de incubación". Con TK 218 podía registrarse un arranque rápido de la reacción, que sin embargo se redujo antes de tiempo.

5 **c) Sistema de modelo de laca transparente de autorreparación en condiciones de secado forzadas - una comparación de catalizadores de acuerdo con la invención con catalizadores del estado de la técnica**

Tabla 5: Composición de los componentes A y B

Componente		Definición	Partes en peso
Componente A	Synocure 852 BA 80 ^a	Resina acrílica	46,36
	Tinuvin 292 ^b	Estabilizador ^d	0,27
	Tinuvin 900 (8 % en xileno) ^b	Estabilizador ^e	3,4
	acetato de metoxipropilo (MPA)	disolvente	3
	acetato de butilo	disolvente	13,82
	Xileno	Disolvente	13,83
Componente B	Vestanat HT 2500 L ^c	Poliisocianato alifático a base de HDI ^f	19,15

^a que puede obtenerse comercialmente de la empresa Cray Valley
^b que puede obtenerse comercialmente de la empresa BASF
^c que puede obtenerse comercialmente de la empresa Evonik
^d a base de aminas estéricamente impedidas
^e a base de un hidroxifenilbenzotriazol
^f HDI = hexametilendiisocianato

10 Se mezclaron manualmente 100 g del componente A definido en la tabla 5, 24 g del componente B definido en la tabla 5 y del respectivo catalizador indicado en la tabla 6 y se colocaron por raqueta de 120 µm sobre un panel Q (chapa de acero).

15 **Tabla 6:** tiempo de trabajo, dureza de péndulo y estabilidad de MEK

Ejemplo	Catalizador	Cantidad de catalizador [g]	Tiempo de trabajo ^d	Tiempo/Temp.	PH ^e tras enfriamiento	DR ^f tras enfriamiento
V3	-	0	>4 h	10 min 80 °C	9	2
V4	TK 218 ^a	0,1	25 min	10 min 80 °C	101	8
19	1 ^b	2,5	>4 h	10 min 80 °C	116	12
20	2 ^b	2,5	>4 h	10 min 80 °C	134	11
21	3 ^b	2,5	3,5 h	10 min 80 °C	106	12
22	4 ^b	2,5	>4 h	10 min 80 °C	134	12
23	5 ^b	2,5	>4 h	10 min 80 °C	131	6
V5	-	0	>4 h	10 min 90 °C	13	2

24	6 ^b	2,5	30 min	10 min 80 °C	109	10
25	7 ^b	2,5	>4 h	10 min 90 °C	119	7
26	8 ^b	2,5	>4 h	10 min 80 °C	71	8
V5	TK 319 ^c	0,1	28 min	10 min 80 °C	92	8

^a TIB KAT 218 (dilaurato de dibutilestaño) de la empresa TIB Chemicals

^b véase ejemplos de síntesis

^c TIB KAT 319 (bis(laurilmercaptopuro) de dibutilestaño de la empresa TIB Chemicals

^d tiempo de trabajo: tiempo hasta el inicio de la gelificación

^e PH: dureza de péndulo - determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 1522

^f DR: estabilidad frente a MEK - un peso de 1 kg dotado de un tapón de algodón empapado con metiletilcetona se movía en vaivén uniformemente sobre la superficie de prueba hasta que la superficie experimentó las primeras modificaciones. Se registró el número de carreras dobles realizadas hasta entonces.

La prueba de comparación en la laca transparente de autorreparación mostraba claramente la inactividad deseada de los catalizadores de acuerdo con la invención a temperatura ambiente. Se consiguieron en parte tiempos de trabajo >4 h (final de la prueba). Para la comparación se encontraba el tiempo de trabajo de TK 218 a 25 minutos. A pesar de ello estaban las durezas de película conseguidas con los catalizadores de acuerdo con la invención y las estabilidades frente a productos químicos tras el enfriamiento claramente por encima del nivel de TK 218.

d) Sistema de modelo a base de 2-etilhexanol y Desmodur 3100

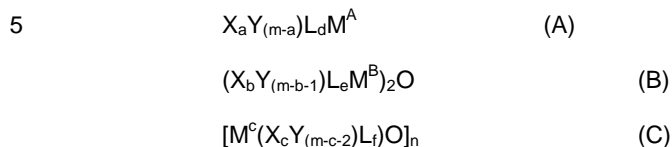
Se mezclaron bien 100 partes en peso de 2-etilhexanol incluyendo la cantidad indicada de catalizador según el ejemplo 9, 165 partes en peso de Desmodur 3100 y 265 partes en peso de acetato de butilo. Respectivamente se mantuvieron aproximadamente 10 g entonces en la probeta cerrada a la temperatura deseada. El avance de la reacción se siguió mediante espectroscopia IR. Para ello se consultó la superficie de la banda de isocianato a 2269 cm⁻¹. La conversión indicada se determinó por medio de la disminución de la superficie de banda en comparación con la superficie de partida en %.

Cantidad de catalizador [partes en peso]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Conversión de isocianato [%]
-	23	30	<1
-	80	30	18
0,33	TA	30	<1
0,33	80	30	>90
0,66	23	30	<1
0,66	60	30	68
0,66	80	10	>95
0,66	80	20	>99
1,00	23	30	22
1,00	60	30	>99

En el sistema no catalizado no tuvo lugar a 23 °C dentro del espacio de tiempo de observación ninguna reacción detectable. A 80 °C se realizó en el intervalo de 30 minutos una conversión del 18 %. Con una cantidad de uso de catalizador de 0,33 o 0,66 partes en peso no puede distinguirse a 23 °C ninguna actividad catalítica. La conversión detectable por medición de IR se encontraba de manera análoga a la prueba no catalizada a <1 %. Con la cantidad de uso de catalizador de 0,33 partes en peso pudo detectarse por el contrario a 80 °C en el intervalo de 30 minutos una reacción amplia con un grado de conversión >90 %. Con una cantidad de uso de catalizador de 0,66 partes en peso se realizó ya a 60 °C en el intervalo de 30 minutos una clara conversión. El grado de conversión se encontraba en este caso en el 68 %. A una temperatura de reacción de 80 °C se consiguió ya tras 10 minutos un grado de conversión >95 % y tras 20 minutos un grado de conversión >99 %. Con un aumento posterior de la cantidad de uso de catalizador hasta 1,00 parte en peso se consiguió ya a una temperatura de reacción de 60 °C en el intervalo de 30 minutos una conversión de >99 %.

REIVINDICACIONES

1. Uso de uno o varios compuestos metálicos de fórmulas (A), (B) o (C),



como catalizador para la preparación de polímeros,

caracterizado por que los símbolos M^A , M^B , M^C , X, Y, L así como los índices m, a, b, c, d, e, f, n tienen el siguiente significado:

- 15 M^A es Sn, Ti, Zr, Hf, Fe o Zn;
 M^B es de manera igual o distinta Sn, Ti, Zr, Hf, Fe o Zn;
 M^C es de manera igual o distinta Sn, Ti, Zr, Hf o Fe;
X es $\sim SR^1$;
Y es de manera igual o distinta halógeno, OR^2 , $OC(O)R^2$, $OS(O)_2R^2$, NR^2R^3 , $NR^2C(O)R^3$, $NR^2S(O)_2R^3$,
20 $OP(O)(OR^2)(OR^3)$, $OP(O)(OR^2)R^3$ u $OP(O)R^2R^3$;
L es un ligando neutro y es igual o distinto;

o al menos dos representantes de los grupos X e Y forman conjuntamente junto con el átomo M al que están unidos, al menos un anillo;

- 25 m es 2, cuando M es Zn;
3, cuando M es Fe; y
4, cuando M es Sn, Ti, Zr, Hf;
a es un número entero de 1 a m;
30 b es un número entero de 1 a m-1;
c es un número entero de 1 a m-2;
d, e, f respectivamente son independientemente entre sí un número entero de 0 a 6-m;
n es un número entero de 3 a 12,

35 en el que los símbolos R^1 , R^2 , R^3 y \sim tienen el siguiente significado:

- \sim es un enlace al átomo M;
 R^1 es de manera igual o distinta alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, alqueno C_2-C_{18} lineal o ramificado, alquino C_2-C_{18} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{10} o $C(O)$ (alquilo C_1-C_{18}),
40 estando R^1 no sustituido o sustituido con 1 a 3 representantes del grupo de OH, O(alquilo C_1-C_{18}), O(alqueno C_2-C_{18}), O(alquino C_2-C_{18}), O(arilo C_6-C_{10}), $OC(O)$ (alquilo C_1-C_{18}), $OC(O)$ (alqueno C_2-C_{18}), $OC(O)$ (alquino C_2-C_{18}), $OC(O)$ (arilo C_6-C_{10}), $OS(O)_2$ (alquilo C_1-C_{18}), $OS(O)_2$ (alqueno C_2-C_{18}), $OS(O)_2$ (alquino C_2-C_{18}), $OS(O)_2$ (arilo C_6-C_{10}), C(O)H, C(O)(alquilo C_1-C_{18}), C(O)(alqueno C_2-C_{18}), C(O)(alquino C_2-C_{18}), C(O)(arilo C_6-C_{10}), C(O)OH, C(O)O(alquilo C_1-C_{18}), C(O)O(alqueno C_2-C_{18}), C(O)O(alquino C_2-C_{18}), C(O)O(arilo C_6-C_{10}), SH,
45 S(alquilo C_1-C_{18}), S(alqueno C_2-C_{18}), S(alquino C_2-C_{18}), S(arilo C_6-C_{10}), $S(O)_2$ (alquilo C_1-C_{18}), $S(O)_2$ (alqueno C_2-C_{18}), $S(O)_2$ (alquino C_2-C_{18}), $S(O)_2$ (arilo C_6-C_{10}), $S(O)_2OH$, $S(O)_2O$ (alquilo C_1-C_{18}), $S(O)_2O$ (alqueno C_2-C_{18}), $S(O)_2O$ (alquino C_2-C_{18}), $S(O)_2O$ (arilo C_6-C_{10}), alquilo C_1-C_{18} , alqueno C_2-C_{18} , alquino C_2-C_{18} , cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , halógeno, CF_3 y CN;
 R^2 , R^3 son independientemente entre sí de manera igual o distinta H, alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, alqueno C_2-C_{18} lineal o ramificado, alquino C_2-C_{18} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_{10} o arilo C_6-C_{10} , estando respectivamente alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, arilo en R^2 , R^3 independientemente entre sí no sustituidos o sustituidos con 1 a 3 representantes del grupo de OH, O(alquilo C_1-C_{18}), O(arilo C_6-C_{10}), $OC(O)$ (alquilo C_1-C_{18}), $OC(O)$ (arilo C_6-C_{10}), $OS(O)_2$ (alquilo C_1-C_{18}), $OS(O)_2$ (arilo C_6-C_{10}), C(O)H, C(O)(alquilo C_1-C_{18}), C(O)(arilo C_6-C_{10}), C(O)OH, C(O)O(alquilo C_1-C_{18}), C(O)O(arilo C_6-C_{10}), SH, S(alquilo C_1-C_{18}), S(arilo C_6-C_{10}), $S(O)_2$ (alquilo C_1-C_{18}), $S(O)_2$ (arilo C_6-C_{10}), $S(O)_2OH$, $S(O)_2O$ (alquilo C_1-C_{18}), $S(O)_2O$ (arilo C_6-C_{10}), alquilo C_1-C_{18} , cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , halógeno, CF_3 y CN.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

- 60 M^A es Sn, Ti, Zr, Hf, Fe o Zn;
 M^B es de manera igual o distinta Sn, Ti, Zr, Hf o Fe; M^C es de manera igual o distinta Sn, Ti, Zr o Hf;
a es un número entero de 1 a m-1;
b es un número entero de 1 a m-2;
c es 1.

65 3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que M^A , M^B y M^C son Sn.

4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que Y es OR².

5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que M^A, M^B y M^C son Sn y en el que Y es OR².

6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero es un compuesto de poliadición de poliisocianato, un poliéster o un polisiloxano.

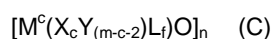
7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero es un compuesto de poliadición de poliisocianato.

8. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en el que el compuesto de poliadición de poliisocianato es un poliuretano.

9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el polímero es un elastómero.

10. Procedimiento para la preparación de compuestos de poliadición de poliisocianato, **caracterizado por que se usan uno o varios compuestos metálicos de fórmulas (A), (B) o (C) de acuerdo con la reivindicación 1 como catalizador.**

11. Compuesto metálico de fórmulas (A), (B) o (C),



como catalizador para la preparación de polímeros, **caracterizado por que** los símbolos M^A, M^B, M^C, X, Y, L así como los índices m, a, b, c, d, e, f, n tienen el siguiente significado:

M^A es Sn;

M^B es Sn;

M^C es Sn;

X es ~SR¹;

Y es OR²;

L es un ligando neutro e igual o distinto;

o al menos dos representantes de los grupos X e Y forman conjuntamente junto con el átomo M al que están unidos, al menos un anillo;

m es 4;

a es un número entero de 1 a m-1;

b es un número entero de 1 a m-2;

c es 1;

d, e, f respectivamente son independientemente entre sí un número entero de 0 a 6-m;

n es un número entero de 3 a 12,

en el que los símbolos R¹, R², R³ y ~ tienen el siguiente significado:

~ es un enlace al átomo M;

R¹ es de manera igual o distinta alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₈ lineal o ramificado, alquino C₂-C₁₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀ o C(O)(alquilo C₁-C₁₈),

estando R¹ no sustituido o sustituido con 1 a 3 representantes del grupo de OH, O(alquilo C₁-C₁₈), O(alqueno C₂-C₁₈), O(alquino C₂-C₁₈), O(arilo C₆-C₁₀), OC(O)(alquilo C₁-C₁₈), OC(O)(alqueno C₂-C₁₈), OC(O)(alquino C₂-C₁₈), OC(O)(arilo C₆-C₁₀), OS(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), OS(O)₂(alqueno C₂-C₁₈), OS(O)₂(alquino C₂-C₁₈), OS(O)₂(arilo C₆-C₁₀), C(O)H, C(O)(alquilo C₁-C₁₈), C(O)(alqueno C₂-C₁₈), C(O)(alquino C₂-C₁₈), C(O)(arilo C₆-C₁₀), C(O)OH, C(O)O(alquilo C₁-C₁₈), C(O)O(alqueno C₂-C₁₈), C(O)O(alquino C₂-C₁₈), C(O)O(arilo C₆-C₁₀), SH, S(alquilo C₁-C₁₈), S(alqueno C₂-C₁₈), S(alquino C₂-C₁₈), S(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂(alqueno C₂-C₁₈), S(O)₂(alquino C₂-C₁₈), S(O)₂(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂OH, S(O)₂O(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂O(alqueno C₂-C₁₈), S(O)₂O(alquino C₂-C₁₈), S(O)₂O(arilo C₆-C₁₀), alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alquino C₂-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, halógeno, CF₃ y CN;

R² es de manera igual o distinta H, alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₁₈ lineal o ramificado, alquino C₂-C₁₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀,

estando respectivamente alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, arilo en R² independientemente entre sí no sustituido o sustituido con 1 a 3 representantes del grupo de OH, O(alquilo C₁-C₁₈), O(arilo C₆-C₁₀), OC(O)(alquilo

ES 2 556 409 T3

C₁-C₁₈), OC(O)(arilo C₆-C₁₀), OS(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), OS(O)₂(arilo C₆-C₁₀), C(O)H, C(O)(alquilo C₁-C₁₈), C(O)(arilo C₆-C₁₀), C(O)OH, C(O)O(alquilo C₁-C₁₈), C(O)O(arilo C₆-C₁₀), SH, S(alquilo C₁-C₁₈), S(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂(arilo C₆-C₁₀), S(O)₂OH, S(O)₂O(alquilo C₁-C₁₈), S(O)₂O(arilo C₆-C₁₀), alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, halógeno, CF₃ y CN.