

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 466**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/94** (2006.01)

**C07C 235/74** (2006.01)

**C07C 235/82** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/22** (2006.01)

**C09D 175/08** (2006.01)

**C09J 175/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2012 E 12806420 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2791153**

54 Título: **Catalizador que contiene bismuto para composiciones de poliuretano**

30 Prioridad:

**12.12.2011 EP 11193045**

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

**12.02.2016**

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)  
Zugerstrasse 50  
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**BURCKHARDT, URS y  
CANNAS, RITA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 559 466 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

Catalizador que contiene bismuto para composiciones de poliuretano

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones de poliuretano, así como a catalizadores para composiciones de poliuretano.

Estado de la técnica

10 Las composiciones de poliuretano son conocidas desde hace tiempo y se emplean en muchos sectores. Desde un punto de vista clásico, en el mundo técnico se diferencia entre composiciones de poliuretano de un componente y de dos componentes. Las composiciones de poliuretano de un componente se endurecen bajo la influencia de la humedad del aire. Las composiciones de poliuretano de dos componentes contienen como segundo componente un componente endurecedor, que contiene esencialmente poliaminas y/o polioles. En ambos casos se emplean compuestos o prepolímeros que contienen grupos isocianato.

15 Para acelerar el endurecimiento se añaden catalizadores. Si bien se conoce una pluralidad de catalizadores de poliuretano, un gran número no es especialmente selectivo respecto a la reacción de uretanización, es decir, la reacción de grupos OH alcohólicos con grupos isocianato, sino que también cataliza más o menos otras reacciones de grupos isocianato, como formación de alofanato y biuret, o ciclotrimerización. La reacción de uretanización compite casi siempre con la reacción de grupos isocianato con agua, que conduce a grupos urea bajo liberación de dióxido de carbono gaseoso. Esta reacción secundaria interfiere en muchas composiciones de poliuretano, en especial en su aplicación como pegamento y masa para juntas, como revestimiento o resina de colada, ya que en el endurecimiento conduce a formación de burbujas, y con ello a una menor estabilidad dimensional, menor adherencia, resistencia mecánica más baja, estética insatisfactoria, así como a resultados poco reproducibles. El agua responsable de la formación de burbujas procede del contenido en agua residual de los componentes de la composición, en especial de los polioles y de las cargas, que están más o menos húmedas también tras procesos de secado, y presentan un contenido en agua residual típico de un 0,01 a un 20 0,5 % en peso, o de la humedad ambiental, que penetra en la composición mediante difusión a partir del aire o de los sustratos, lo que se produce especialmente con humedad de aire elevada, sustratos porosos y/o polioles hidrófilos, como los polieterpolioles empleados frecuentemente en la práctica. Precisamente los catalizadores amínicos empleados frecuentemente en la práctica, a modo de ejemplo carboxilatos de dialquilestaño, conducen a menudo a una marcada formación de burbujas. El contenido en agua residual en la composición de poliuretano ocasiona además que se desactiven catalizadores sensibles a la hidrólisis, como por ejemplo carboxilatos de bismuto, en el caso de conservación más larga de la composición antes de empleo (almacenaje), lo que influye negativamente sobre la velocidad de endurecimiento y las propiedades mecánicas. En el caso de algunos catalizadores conocidos, a modo de ejemplo los carboxilatos de dialquilestaño, además es insuficiente la estabilidad de la composición endurecida bajo carga térmica, ocasionando el catalizador un descenso de peso molecular, es decir, una despolimerización, bajo pérdida de resistencia mecánica. Además, muchos de los catalizadores conocidos son sólidos a temperatura ambiente, y poco solubles en los materiales de partida de poliuretano o los plastificantes, de modo que para su empleo en composiciones que se endurecen a temperatura ambiente se deben emplear disolventes orgánicos. Finalmente, algunos de los catalizadores conocidos, en especial aquellos a base de compuestos de metales pesados, no son inofensivos desde el punto 40 de vista toxicológico.

El empleo de compuestos de bismuto como catalizadores para masas endurecibles, a modo de ejemplo composiciones de poliuretano, es conocido. De este modo, el documento USA-4 584 362 describe el empleo de tricarboxilatos de bismuto (III), como 2-etilhexanoato de bismuto o neodecanoato de bismuto. Tales tricarboxilatos de bismuto (III) se distinguen ciertamente por una actividad catalítica muy elevada con buena selectividad respecto a la reacción de uretanización, y además son más inofensivos desde el punto de vista toxicológico, pero son extremadamente sensibles a humedad, y por lo tanto se desactivan rápidamente en el caso de almacenaje. Según el documento WO 2004/033519 y el documento US-A-5 719 229 se intentó ciertamente estabilizar tricarboxilatos de bismuto (III) por medio de ligandos, como por ejemplo quinolinas, ácidos carboxílicos o dicetonas, y/o prolongar el período de aplicación de la composición de poliuretano, pero 50 los ligandos empleados en este caso no ocasionan una estabilización suficiente del tricarboxilato de bismuto (III), o reducen su actividad catalítica en gran medida. El empleo de 8-hidroxiquinolina conduce además a una peor solubilidad de catalizador, lo que puede ocasionar precipitados, y hacer necesario el empleo de disolventes orgánicos. Además se llega a fuertes coloraciones del catalizador, así como de las composiciones de poliuretano endurecidas, que están especialmente marcadas bajo la influencia de la luz.

55 El documento WO 2009/050115 da a conocer catalizadores organometálicos que son apropiados para poliadiciones, o bien policondensaciones. Como ejemplos se indican, entre otros, feniloxoacetato de bismuto (III), benzoilbenzoato de bismuto (III) y tris-(4-benzoilbenciloxi)-bismuto. También por el documento JP-A-2005-

068402 son conocidos catalizadores para composiciones de poliuretano.

Presentación de la invención

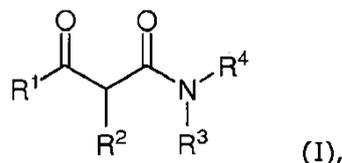
Es tarea de la presente invención eliminar los inconvenientes del estado de la técnica descritos anteriormente. En especial existe la tarea de poner a disposición un catalizador que conduzca a una mejora de las siguientes propiedades, o bien a una proporción equilibrada.

El catalizador se debe distinguir por una alta actividad catalítica y selectividad respecto a la reacción de uretanización, es decir, la reacción de grupos OH alcohólicos con grupos isocianato, y posibilitar de este modo una formación rápida y en lo posible no influenciada por humedad de un polímero de poliuretano de alto valor mecánico a partir de alcoholes polifuncionales (polioles) y poliisocianatos. Por otra parte, el catalizador debe poseer una suficiente resistencia a la hidrólisis para conservarse durante varios meses en una composición de poliol que contiene agua residual sin una fuerte pérdida de actividad, bajo condiciones de almacenaje habituales, es decir, a temperatura ambiente o a temperaturas ligeramente elevadas. Además, el catalizador debe reducir lo menos posible la estabilidad térmica del polímero de poliuretano endurecido. Además, el catalizador debe ser líquido a temperatura ambiente, o a temperaturas ligeramente elevadas, o bien convenientemente soluble en los materiales de partida de poliuretano o en plastificantes, para que se pueda emplear de modo sencillo en sistemas de catalizadores que se endurecen a temperatura ambiente, exentos de disolventes. En último término, el catalizador debe presentar una toxicidad lo más reducida posible.

El catalizador debe disponer en especial de buena estabilidad térmica e hidrolítica, y con ello no se debe hidrolizar rápidamente en un poliol que contiene agua residual, y debe conservar la actividad catalítica también en el caso de almacenaje más largo, así como ser líquido también a temperatura ambiente y/o presentar una buena solubilidad en plastificantes o polioles, para que se pueda emplear en sistemas que se endurecen a temperatura ambiente de manera sencilla y sin el empleo de disolventes orgánicos volátiles (VOC).

Finalmente, el catalizador debe ser lo más incoloro posible y no debe teñirse tampoco bajo la influencia de la luz, para que su empleo sea posible también en productos no pigmentados o de color claro sin deterioros.

Sorprendentemente, ahora se encontró un catalizador que contiene bismuto según la reivindicación 1 con las propiedades deseadas. Este catalizador que contiene bismuto es obtenible mediante reacción de al menos una sal de bismuto (III) o un complejo de bismuto (III) con al menos una 1,3-cetoamida de la fórmula (I),

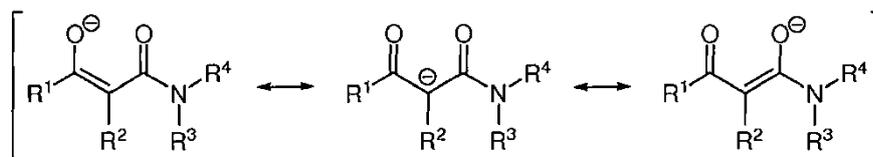


representando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, independientemente entre sí, un resto hidrógeno, un resto hidrocarburo monovalente saturado o insaturado, con 1 a 10 átomos de carbono, o conjuntamente un resto alquileo divalente con 3 a 6 átomos de carbono, y representando R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, independientemente entre sí, un resto hidrógeno, un resto hidrocarburo monovalente saturado, que contiene heteroátomos en caso dado, con 1 a 12 átomos de carbono, o conjuntamente un resto alquileo divalente, que contiene heteroátomos en caso dado, con 3 a 6 átomos de carbono.

La proporción estequiométrica entre la sal de bismuto (III) o el complejo de bismuto (III) y la 1,3-cetoamida de la fórmula (I) se sitúa de modo preferente en el intervalo de aproximadamente 1 : 0,5 a 1 : 20, de modo especialmente preferente en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 10, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 1 : 3 a 1 : 6. Esto conduce a la ventaja de que el catalizador presenta una buena estabilidad a la hidrólisis y simultáneamente una alta actividad catalítica.

Se sospecha que la sal de bismuto (III) o el complejo de bismuto (III) entra en una reacción de formación de complejos con la 1,3-cetoamida de la fórmula (I), bajo formación de complejos de 1,3-cetoamidato de bismuto (III), en los que al menos una 1,3-cetoamida de la fórmula (I) se presenta en forma con carga negativa simple como ligando desde el punto de vista formal.

Ya que la carga negativa está deslocalizada a través de la estructura de 1,3-cetoamida, el ligando se puede representar en diversas estructuras límite, a modo de ejemplo en las estructuras límite representadas a continuación. Todas las posibles estructuras límite del ligando L de la fórmula (I) se consideran equivalentes en el ámbito de la presente invención.



En la fórmula (I),  $R^1$  y  $R^2$  representan, independientemente entre sí, un resto hidrógeno, un resto hidrocarburo monovalente saturado o insaturado con 1 a 10 átomos de carbono, o conjuntamente un resto alquileo divalente con 3 a 6 átomos de carbono.

5 En el caso del resto hidrocarburo monovalente saturado con 1 a 10 átomos de carbono se trata preferentemente de un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en especial un resto metilo o un resto butilo. Estos tienen la ventaja de que el compuesto complejo tiende a ser líquido o es convenientemente soluble. En el caso del resto hidrocarburo monovalente con insaturación etilénica se trata preferentemente también de un resto arilo, en especial de un resto fenilo.

10 De modo especialmente preferente,  $R^2$  es un resto hidrógeno, ya que con éste el compuesto complejo tiende a ser especialmente estable.

Se entiende por un resto divalente con 3 a 6 átomos de carbono un resto de la fórmula  $-(CH_2)_n-$ , significando  $n$  3 a 6.

15 De modo preferente,  $R^1$  y  $R^2$  forman conjuntamente un resto alquileo divalente con 3 a 4 átomos de carbono, en especial con 3 átomos de carbono.

$R^3$  y  $R^4$  representan, independientemente entre sí, un resto hidrógeno, un resto hidrocarburo monovalente saturado, que contiene heteroátomos en caso dado, con 1 a 12 átomos de carbono, o conjuntamente un resto alquileo divalente, que contiene heteroátomos en caso dado, con 3 a 6 átomos de carbono.

20 En el caso del resto hidrocarburo monovalentes saturado con 1 a 12 átomos de carbono se trata preferentemente de un resto alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente un resto metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, 2-metilpentilo, octilo o 2-etilhexilo. Esto tiene la ventaja de que con éste el compuesto complejo tiende a ser líquido o es convenientemente soluble. El resto hidrocarburo monovalente saturado con 1 a 12 átomos de carbono puede ser también un resto cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 6 átomos de carbono. En el caso del resto hidrocarburo monovalente saturado con heteroátomos se trata preferentemente de un resto hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, de modo especialmente preferente un resto 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo. Esto tiene la ventaja de que con éste el compuesto complejo tiende a ser líquido o es convenientemente soluble, y el ligando puede estar unido al polímero mediante enlace covalente en el endurecimiento. También es preferente un resto alquiléter con 1 a 4 átomos de carbono, de modo especialmente preferente un resto 2-metoxietilo o 2-(2-metoxi)etoxietilo, ya que con éste el compuesto complejo tiende a ser líquido o es convenientemente soluble.

30  $R^3$ , junto con  $R^4$ , puede formar preferentemente también un resto alquileo divalente de la fórmula  $-(CH_2)_n-X-(CH_2)_n-$  con  $X = O, NR$ , siendo  $R$  un resto monovalente con 1 a 4 átomos de carbono, o representando  $S$  y  $n = 2$  a 4. De modo especialmente preferente,  $n$  es  $= 2$  y  $X$  es  $= O$  o  $NR$ .

35 La selección de los restos preferentes en los ligandos  $L$  de la fórmula (I) se basa preferentemente en que las correspondientes 1,3-cetoamidas, que se emplean como sustancias de partida para la obtención del catalizador que contiene bismuto según la invención, son fáciles de obtener y/o adquiribles comercialmente, y con ello son económicos.

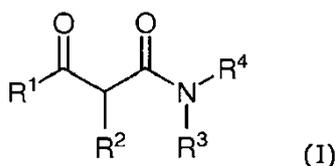
Son especialmente preferentes los siguientes catalizadores que contienen bismuto, (1) a (8) con ligandos  $L$  de la fórmula (I), poseyendo  $R^1$  a  $R^4$  los significados citados en la tabla.

	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$
(1)	Resto alquilo con 1-4 átomos de carbono	Resto hidrógeno	Resto alquilo con 1-8 átomos de carbono	Resto alquilo con 1-8 átomos de carbono
(2)	Resto fenilo	Resto hidrógeno	Resto alquilo con 1-8 átomos de carbono	Resto alquilo con 1-8 átomos de carbono
(3)	Resto alquilo con 1-4	Resto	Resto alquiléter con 1-4 átomos	Resto alquiléter con 1-4 átomos

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
	átomos de carbono	hidrógeno	de carbono	de carbono
(4)	Resto alquileo con 3-6 átomos de carbono	Resto alquilo con 1-8 átomos de carbono		
(5)	Resto alquilo con 1-4 átomos de carbono	Resto hidrógeno	Resto alquileo de la fórmula $-(CH_2)_n-X-(CH_2)_n-$ con X=O o NR y n=2	
(6)	Resto alquilo con 1-4 átomos de carbono	Resto hidrógeno	Resto cicloalquilo con 5-6 átomos de carbono	Resto alquilo con 1-8 átomos de carbono
(7)	Resto alquilo con 1-4 átomos de carbono	Resto hidrógeno	Resto alquilo con 1-8 átomos de carbono	Resto cicloalquilo con 5-6 átomos de carbono
(8)	Resto fenilo	Resto hidrógeno	Resto alquileo de la fórmula $-(CH_2)_n-X-(CH_2)_n-$ con X=O o NR y n=2	

El catalizador que contiene bismuto según la invención posee preferentemente la fórmula  $Bi(L)_x(Y)_{3-x}$ , en la que x representa 1, 2 o 3, y representa un ligando con carga negativa simple, y L representa un ligando de la fórmula (I).

5 La obtención del catalizador que contiene bismuto se efectúa mediante reacción de al menos una sal de bismuto (III) o un complejo de bismuto (III) con al menos una 1,3-cetoamida de la fórmula (I)



con R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> como se definen anteriormente. Es preferente el empleo de un carboxilato de bismuto (III), en especial neodecanoato de bismuto (III) o 2-etilhexanoato de bismuto (III).

10 La sal de bismuto (III), al menos una, o el complejo de bismuto (III), al menos uno, y la 1,3-cetoamida de la fórmula (I), al menos una, se mezclan y la mezcla se calienta preferentemente bajo agitación durante 1 a 24 horas, de modo preferente aproximadamente 2 horas, a una temperatura de 50 a 130°C, de modo preferente de aproximadamente 80°C. La mezcla de reacción se enfría preferentemente a temperatura ambiente a continuación.

15 El catalizador que contiene bismuto según la invención se puede emplear como catalizador para masas endurecibles, preferentemente para composiciones de poliuretano. El catalizador que contiene bismuto según la invención acelera el endurecimiento de masas endurecibles que presentan grupos reactivos aptos para reacciones de reticulación. Las masas endurecibles pueden ser de un componente y de varios componentes.

20 El catalizador que contiene bismuto según la invención acelera preferentemente el endurecimiento de composiciones de poliuretano de dos componentes, que reticulan consigo mismas, y en caso dado bajo la influencia de humedad a través de grupos isocianato bloqueados, o en especial libres. En este caso se acelera sobre todo la reacción de uretanización, es decir, la reacción de grupos isocianato con grupos OH alcohólicos. Las composiciones a reticular pueden contener también otros grupos reactivos aptos para reacciones de reticulación, como especialmente grupos alcoxisilano. En este caso se trata preferentemente de grupos trialcoxisilano, como están contenidos, a modo de ejemplo, en agentes adhesivos de silano.

25 El catalizador que contiene bismuto según la invención se puede emplear ventajosamente como catalizador en una composición de poliuretano de dos componentes. Además del catalizador de bismuto según la invención, éste contiene un polioliol como primer componente, así como un poliisocianato como segundo componente.

30 Se denomina „bicomponente“ una composición en la que los integrantes de la misma se presentan en dos diferentes componentes, que se almacenan en envases separados entre sí, y que son estables al almacenaje por sí mismos en cada caso. Sólo poco antes o durante la aplicación de la composición se mezclan entre sí ambos componentes, endureciéndose la composición mezclada, desarrollándose o completándose el endurecimiento bajo ciertas circunstancias sólo mediante la acción de humedad y/o temperatura elevada.

Los nombres de substancias que comienzan con „poli“, como polioliol o poliisocianato, designan substancias que contienen formalmente dos o más grupos funcionales que se presentan en su nombre por molécula.

El concepto „poliisocianato“ comprende compuestos con dos o más grupos isocianato, independientemente de que en este caso se trate diisocianatos monómeros, poliisocianatos oligómeros o polímeros que presentan grupos isocianato.

5 Como poliisocianato es apropiado, a modo de ejemplo, un poliisocianato en forma de un di- o triisocianato monómero, o de un oligómero de un diisocianato monómero, o de un derivado de un diisocianato monómero.

Como di- o triisocianatos monómeros son apropiados, a modo de ejemplo, diisocianato de 1,4-tetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, diisocianato de lisina y éster de lisina, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, 1-metil-2,4- y -2,6-diisocianato-ciclohexano, y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4'- y 4,4'-difenilmetano (HMDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, diisocianato de m- y p-xilileno (m- y p-XDI), diisocianato de m- y p-tetrametil-1,3- y -1,4-xilileno (m- y p-TMXDI), bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftalina, isocianato de ácido graso dímero y trímero, como 3,6-bis-(9-isocianatononil)-4,5-di-(1-heptenil)-ciclohexeno (diisocianato de dimerilo), triisocianato de  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha''$ -hexametil-1,3,5-mesitileno, diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno, y cualquier mezcla de estos isómeros (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano, y cualquier mezcla de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI o PMDI polímero), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, 1,5-diisocianato de naftalina (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenil (TODI), diisocianato de dianisidina (DADI), 1,3,5-tris-(isocianatometil)-benceno, tris-(4-isocianatofenil)-metano y tris-(4-isocianatofenil)-tiofosfato.

Polifosfatos preferentes son diisocianatos comerciales. Son especialmente preferentes HDI, IPDI, TDI y MDI, así como oligómeros de diisocianatos y polímeros de poliuretano que presentan grupos isocianato (prepolímeros de NCO).

25 Como polioles se pueden emplear, a modo de ejemplo, los siguientes polioles comerciales, o mezclas de los mismos:

- polioxialquilenpolioles, también llamados polieterpolioles u oligoeteroles, que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos, como por ejemplo agua, amoníaco o compuestos con varios grupos OH o NH, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos isómeros, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los compuestos citados anteriormente. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpolioles, que presentan un grado de insaturación reducido (medido según ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), obtenidos, a modo de ejemplo, con ayuda de los denominados catalizadores de complejo de cianuro metálico doble (catalizadores DMC), como también polioxialquilenpolioles con un grado de insaturación más elevado, obtenidos, a modo de ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos, como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos alcalinos.

Son especialmente preferentes polioxialquilenodioles o polioxialquilentrioles, en especial di- y trioles de polioxi-etileno y polioxi-propileno. Son especialmente apropiados polioxialquilenodioles y -trioles con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1000 – 30000 g/mol, así como polioxi-propilendioles y -trioles con un peso molecular de 400-8000 g/mol.

45 Del mismo modo, son especialmente apropiados los denominados polioxi-propileno-polioles terminados con óxido de etileno („EO-endcapped“, ethylene oxide-endcapped). Estos últimos son polioxi-propileno-polioxi-etileno-polioles especiales, que se obtienen, a modo de ejemplo, al alcoxilarse adicionalmente polioxi-propileno-polioles puros, en especial polioxi-propilendioles y -trioles, tras el fin de la reacción de polipropoxilación con óxido de etileno, y al presentar grupos hidroxilo primarios.

50 - Polieterpolioles injertados con estireno-acrilonitrilo o acrilonitrilo-metacrilato de metilo,  
- poliésterpolioles, también llamados oligoesteroles, obtenidos según procedimientos conocidos, en especial de policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos, o la policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholatos di- o polivalentes.

55 Como poliésterpolioles son especialmente apropiados aquellos que se obtienen a partir de alcoholes di- a trivalentes, en especial divalentes, como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol,

dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcohol 1,12-hidroxiesteárico, 1,4-ciclohexanodimetanol, diol de ácido graso dímero (diol dímero), hidroxipivalato de neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, o mezclas de los alcoholes citados anteriormente, con ácidos di- o tricarbónicos orgánicos, en especial ácidos dicarbónicos, o sus anhídridos o ésteres, como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarbónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dímero, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido de ácido trimelítico, o mezclas de los ácidos citados anteriormente, así como poliesterpolioles de lactonas, como por ejemplo de  $\epsilon$ -caprolactona, e iniciadores como los alcoholes di- o trivalentes citados anteriormente.

- Polioles de policarbonato, como son accesibles mediante reacción, a modo de ejemplo, de los alcoholes citados anteriormente – empleados para la síntesis de poliesterpolioles – con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno.
- Copolímeros en bloques que portan al menos dos grupos hidroxilo, que presentan al menos dos bloques diferentes con estructura de poliéter, poliéster y/o policarbonato del tipo descrito anteriormente, en especial polieterpoliesterpolioles.
- Polioles de poliacrilato y polimetacrilato.
- Grasas y aceites polihidroxifuncionales, a modo de ejemplo grasas y aceites naturales, en especial aceite de ricino; o polioles obtenidos mediante modificación química de grasas y aceites naturales – denominados oleoquímicos –, a modo de ejemplo los epoxipoliésteres, o bien epoxipoliéteres insaturados mediante epoxidación de aceites insaturados y subsiguiente apertura de anillo con ácidos carboxílicos, o bien alcoholes, o polioles obtenidos mediante hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados; o polioles obtenidos a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación, como alcoholólisis u ozonólisis, y subsiguiente enlace químico, a modo de ejemplo mediante transesterificación o dimerización de los productos de degradación obtenidos de este modo, o derivados de los mismos. Productos de degradación de grasas y aceites naturales son en especial ácidos grasos y alcoholes grasos, así como ésteres de ácidos grasos, en especial los ésteres metílicos (FAME), que se pueden derivatizar, a modo de ejemplo, mediante hidroformilación e hidrogenación para dar ésteres de ácidos hidroxigrasos.
- Polioles de polihidrocarburo, también llamados oligohidrocarbonoles, como por ejemplo poliolefinas polihidroxifuncionales, poliisobutilenos, poliisoprenos; copolímeros de etileno-propileno, etileno-butileno o etileno-propileno-dieno polihidroxifuncionales; polímeros polihidroxifuncionales de dienos, en especial de 1,3-butadieno, que pueden ser obtenidos en especial también a partir de polimerización aniónica; copolímeros polihidroxifuncionales a partir de dienos, como 1,3-butadieno o mezclas de dienos, y monómeros vinílicos, como estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, isobutileno e isopreno, a modo de ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno polihidroxifuncionales, como se pueden obtener, a modo de ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes, y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo; así como polímeros polihidroxifuncionales hidrogenados, o copolímeros de dienos.

Los citados polioles presentan preferentemente un peso molecular medio de 250-30000 g/mol, en especial de 400-20000 g/mol, y presentan además preferentemente una funcionalidad media de OH en el intervalo de 1,6 a 3.

En oligómeros o polímeros siempre se entiende por „peso molecular“ la media de peso molecular  $M_n$ .

Es especialmente preferente el empleo de polieterpolioles, preferentemente polipropileno-polioles y polioles mixtos de polietileno-polipropileno, así como poliesterpolioles y polioles de policarbonato.

El catalizador que contiene bismuto según la invención se presenta preferentemente en el primer componente, lo que tiene la ventaja de que el poliisocianato, sensible a compuestos de acción catalítica, no se reduce en su estabilidad al almacenaje (durabilidad) en el segundo componente.

El catalizador que contiene bismuto según la invención se puede emplear como único catalizador, o también junto con otros catalizadores, como por ejemplo compuestos de bismuto, estaño o circonio, o aminas terciarias.

El catalizador que contiene bismuto según la invención puede contener, en caso dado, otros agentes auxiliares y aditivos empleados habitualmente, a modo de ejemplo pigmentos, plastificantes, o bien diluyentes, endurecedores, reticulantes, agentes de prolongación de cadenas, otros catalizadores, agentes adhesivos, estabilizadores, agentes auxiliares de reología y agentes de secado, etc.

El catalizador que contiene bismuto según la invención, considerado como cantidad de bismuto elemental, se presenta en la composición de poliuretano de dos componentes según la invención preferentemente en una cantidad de un 0,0002 a un 1 % en peso, de modo especialmente preferente en una cantidad de un 0,001 a un 0,2 % en peso, y de modo muy especialmente preferente en una cantidad de un 0,002 a un 0,1 % en peso, referido al peso de la composición. Cantidades demasiado elevadas conducen a que el período de aplicación, o bien el tiempo de

5 elaboración de la composición es demasiado corto, mientras que el empleo de cantidades demasiado reducidas tiene el inconveniente de que la composición está catalizada demasiado débilmente, y con ello se endurece demasiado lentamente, de manera incompleta y/o defectuosa. En la composición de poliuretano de dos componentes según la invención, el catalizador que contiene bismuto según la invención constituye 0,001 a 5, preferentemente 0,005 a 1, y de modo especialmente preferente 0,01 a 0,5 mmol-equivalente de átomos de bismuto sobre 100 g de composición.

10 Como ya se ha mencionado anteriormente, el catalizador que contiene bismuto según la invención es activo, así como también relativamente selectivo respecto a la reacción de uretanización. De este modo, el catalizador que contiene bismuto según la invención se distingue por una alta actividad catalítica también en el caso de almacenaje más largo. El endurecimiento de la composición de poliuretano de dos componentes según la invención se efectúa en general bruscamente. La selectividad del catalizador que contiene bismuto según la invención no se reduce debido a la actividad elevada; el endurecimiento se efectúa sin formación de burbujas, incluso en condiciones desfavorables, como temperatura elevada, alta humedad ambiental, o bien alto contenido en agua residual de la composición, así como en el caso de empleo de polioles con grupos OH secundarios o polioles hidrófilos. El catalizador que contiene bismuto según la invención es relativamente estable desde el punto de vista térmico e hidrolítico, se descompone apenas lentamente, incluso en un polioliol que contiene agua residual, y por consiguiente mantiene su actividad catalítica también en el caso de tiempo de almacenaje más largo. Sin embargo, el empleo del catalizador que contiene bismuto según la invención conduce a buena estabilidad de la composición de poliuretano endurecida bajo carga térmica. El catalizador que contiene bismuto según la invención es además líquido a temperatura ambiente y/o convenientemente soluble en plastificantes o polioles, y por consiguiente se puede emplear en sistemas que se endurecen a temperatura ambiente de modo sencillo, y en especial sin empleo de disolventes orgánicos volátiles (VOC). Finalmente, el catalizador que contiene bismuto según la invención es incoloro y tampoco se tiñe bajo influencia de la luz, de modo que también se puede emplear en productos no pigmentados o de color claro sin mezclado. A pesar de su estabilidad a la hidrólisis, las composiciones de poliuretano endurecidas con el catalizador que contiene bismuto según la invención muestran una buena estabilidad térmica, y no tienden a la coloración tanto como aquellas que se endurecieron con carboxilatos de bismuto (III).

30 La composición de poliuretano de dos componentes según la invención se puede emplear en muchos sectores, a modo de ejemplo como masa de colada, masa para juntas, pegamento, capa, revestimiento, esmalte, imprimación, espuma dura, espuma blanda, pieza moldeada, elastómero, fibra, lámina o membrana para aplicaciones de construcción e industriales, a modo de ejemplo como masa de electrosellado, masilla, hermetización de juntas, sellado de cavidades, masa de sellado para juntas, pegamento de montaje, pegamento de laminado, pegamento de envasado, pegamento de madera, pegamento para parquet, pegamento de anclaje, capa y revestimiento para suelos, revestimiento de balcones y techos, revestimiento protector de cemento, revestimientos para aparcamientos, revestimiento tubular, revestimiento anticorrosivo, revestimiento textil, esmalte de madera, esmalte decorativo, imprimador, espuma para muebles, espuma para acolchados, espuma filtrante, espuma aislante, espuma insonorizante, espuma de hermetizado, espuma de envasado, espuma de carrocería, placa para fabricación de modelos, elemento amortiguador, elemento sellador, neumáticos, rodillos, cojinetes, cilindros, banda transportadora, hilos de goma, suelas de zapato, carcasas, perfil de ventanas, implante, goma espuma, etc.

40 Campos de aplicación preferentes son masas de colada, masas para juntas, pegamentos, capas, revestimientos, esmaltes, imprimaciones, piezas moldeadas y elastómeros para aplicaciones de construcción e industriales.

45 El catalizador que contiene bismuto según la invención se puede emplear también en composiciones de poliuretano de un componente. Estas comprenden, además del catalizador de bismuto según la invención, al menos un prepolímero de poliuretano con grupos terminales isocianato, que se obtiene a partir de al menos un poliisocianato y al menos un polioliol. El prepolímero de poliuretano se obtiene de modo habitual, a modo de ejemplo como se describe en el documento EP 1 408 062 A1. Los polioles empleados para la obtención de prepolímeros son aquellos como los que se describen en el documento EP 1 408 062 y anteriormente. Lo mismo es válido para los poliisocianatos empleados para la obtención de prepolímeros de poliuretano.

50 En la composición de poliuretano de un componente según la invención, el catalizador que contiene bismuto según la invención constituye 0,02 a 5, preferentemente 0,1 a 2,5, y de modo especialmente preferente 0,2 a 1 mmol-equivalente de átomos de bismuto sobre 100 g de composición.

Composiciones de poliuretano de un componente que contienen un catalizador que contiene bismuto según la invención presentan típicamente las mismas o similares ventajas que las composiciones de poliuretano de dos componentes descritas anteriormente, en especial estabilidad al almacenaje y tiempos de formación de película relativamente convenientes.

55 Los campos de aplicación de la composición de poliuretano de un componente según la invención corresponden a los de las aplicaciones mencionadas anteriormente en relación con las composiciones de poliuretano de dos componentes.

Además de composiciones de poliuretano de un componente y de dos componentes, el catalizador que contiene bismuto según la invención se puede emplear como catalizador o co-catalizador también en otras masas endurecibles, a modo de ejemplo en resinas de epóxido, acrilatos y siliconas.

### Ejemplos

#### 5 Descripción de los métodos de medida

Se midieron espectros infrarrojos en un aparato FT-IR 1600 de Perkin-Elmer (unidad de medida ATR horizontal con cristal de ZnSe; ventana de medida 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ). Se aplicaron muestras líquidas sin diluir como películas, se disolvieron muestras sólidas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Las bandas de absorción se indican en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

10 Se midieron espectros de  $^1\text{H-NMR}$  en un espectrómetro de tipo Bruker DPX-300 a 300, 13 MHz; los desplazamientos químicos  $\delta$  se indican en ppm respecto a tetrametilsilano (TMS). No se diferencian patrones de copulación auténticos o falsos.

La viscosidad se midió en un viscosímetro cono-placa Physica MCR 300 (diámetro de cono 20 mm, ángulo de cono 1°, distancia vértice de cono-placa 0,05 mm, velocidad de cizallamiento 0,1 a 100  $\text{s}^{-1}$ ).

15 Se midieron espectros UV-vis de muestras disueltas en diclorometano (40 mg/l) en cubetas de cuarzo de 1 cm en un espectrómetro de tipo Varian Cary 50, en el intervalo de longitudes de onda 800-200 nm. Se indican los máximos de extinción  $\lambda_{\text{max}}$  en nm y en paréntesis los correspondientes coeficientes de extinción  $\epsilon$  en  $\text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Obtención de catalizadores de poliuretano

Prescripción de obtención general A

20 En un matraz esférico se mezclaron tris(neodecanoato) de bismuto (III) comercial y una 1,3-cetoamida, y la mezcla se calentó a 80°C bajo agitación durante 2 horas. Después se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

#### Ejemplo 1: catalizador Bi1

Según la prescripción de obtención general A se hicieron reaccionar 7,75 g de Coscat® 83 (tris(neodecanoato) de bismuto (III) en ácido neodecanoico; 16 % Bi; de Erbslöh) y 2,85 g de N,N-dietil-3-oxobutanamida. Se obtuvo un aceite ligeramente amarillo.

25 FT-IR: 2957, 2933, 2873, 1722, 1698, 1636, 1606, 1545, 1462, 1381, 1361, 1313, 1272, 1217, 1162, 1098, 1080, 942, 907, 872, 826, 789.

UV-vis: 258 (0,5). (véase Coscat® 83: 267(0,3).)

#### Ejemplo 2: catalizador Bi2

30 Según la prescripción de obtención general A se hicieron reaccionar 4,29 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y 3,11 g de N,N-dietil-3-oxobutanamida. Se obtuvo un aceite ligeramente amarillo.

FT-IR: 2958, 2931, 2872, 1722, 1636, 1605, 1460, 1381, 1360, 1313, 1272, 1217, 1148, 1098, 1080, 942, 921, 826, 774, 730.

#### Ejemplo 3: catalizador Bi3

35 Según la prescripción de obtención general A se hicieron reaccionar 6,62 g de NeoBi 200BA (tris(neodecanoato) de bismuto (III)) en ácido neodecanoico; 20 % de Bi; de Shepherd) y 5,98 g de N,N-dietil-3-oxobutanamida. Se obtuvo un aceite ligeramente amarillo.

FT-IR: 2960, 2931, 2874, 1720, 1635, 1593, 1490, 1461, 1390, 1359, 1312, 1272, 1220, 1199, 1148, 1098, 1080, 1007, 942, 919, 826, 774, 728.

#### Ejemplo 4: catalizador Bi4

40 Según la prescripción de obtención general A se hicieron reaccionar 1,40 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y 1,38 g de N,N-dibutil-3-oxobutanamida. Se obtuvo un aceite ligeramente amarillo.

FT-IR: 2957, 2930, 2872, 1721, 1635, 1605, 1490, 1461, 1362, 1293, 1226, 1159, 931, 773, 732.

**Ejemplo 5: catalizador Bi5**

Según la prescripción de obtención general A se hicieron reaccionar 2,63 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y 3,09 g de N,N-dibutil-3-oxoheptanamida. Se obtuvo un aceite ligeramente amarillo.

5 FT-IR: 2956, 2930, 2872, 1717, 1630, 1607, 1489, 1464, 1378, 1292, 1255, 1222, 1146, 932, 817, 775, 731.

**Ejemplo 6: catalizador Bi6**

Según la prescripción de obtención general A se hicieron reaccionar 4,33 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y 3,42 g de N,N-bis(2-etilhexil)-3-oxobutanamida. Se obtuvo un aceite casi incoloro.

FT-IR: 2957, 2927, 2872, 1698, 1632, 1602, 1546, 1461, 1380, 1359, 1232, 1159, 1006, 934, 818, 773, 728.

10 **Ejemplo 7: catalizador Bi7**

Según la prescripción de obtención general A se hicieron reaccionar 4,16 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y 3,51 g de N,N-bis(2-etilhexil)-2-oxociclopentanocarboxamida. Se obtuvo un aceite ligeramente amarillo.

FT-IR: 2957, 2928, 2872, 1740, 1698, 1640, 1606, 1546, 1536, 1460, 1379, 1216, 1149, 1108, 1003, 935, 904, 872, 833, 766, 728.

15 **Ejemplo 8: catalizador Bi8**

Según la prescripción de obtención general A se hicieron reaccionar 4,53 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y 3,00 g de N,N-dibutil-3-oxo-3-fenilpropanamida. Se obtuvo un aceite amarillo claro.

FT-IR: 2957, 2931, 2871, 1736, 1695, 1599, 1575, 1484, 1466, 1366, 1292, 1215, 1153, 1085, 1000, 942, 907, 874,817, 764, 716, 688.

20 **Ejemplo comparativo: catalizador Bi9**

En un matraz esférico se mezclaron 0,88 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y 0,21 g de 2,4-pentanodiona, y la mezcla se calentó a 80°C bajo agitación durante 2 horas. Después se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se obtuvo un aceite incoloro.

**Ejemplo comparativo: catalizador Bi10**

25 En un matraz esférico se mezclaron 1,40 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y 0,66 g de 2,4-pentanodiona, y la mezcla se calentó a 80°C bajo agitación durante 2 horas. Después se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se obtuvo un aceite incoloro.

**Ejemplo comparativo: catalizador Bi11**

30 En un matraz esférico se mezclaron 1,10 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y 0,34 g de acetoacetato de etilo, y la mezcla se calentó a 80°C bajo agitación durante 2 horas. Después se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se obtuvo un aceite ligeramente rosado.

**Ejemplo comparativo: catalizador Bi12**

35 En un matraz esférico se mezclaron 1,20 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y 0,73 g de acetoacetato de etilo, y la mezcla se calentó a 80°C bajo agitación durante 2 horas. Después se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se obtuvo un aceite ligeramente rosado.

**Ejemplo comparativo: catalizador Bi13**

En un matraz esférico se mezclaron 1,25 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y una disolución de 0,44 g de 8-hidroxiquinolina en 3,27 g de ftalato de diisodécilo, y la mezcla se calentó a 80°C bajo agitación durante 2 horas. Después se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se obtuvo una suspensión amarilla oscura.

**Ejemplo comparativo: catalizador Bi14**

En un matraz esférico se mezclaron 1,26 g de Coscat® 83 (16 % de Bi; de Erbslöh) y una disolución de 0,40 g de ácido salicílico en 3,49 g de ftalato de diisodocilo, y la mezcla se calentó a 80°C bajo agitación durante 2 horas. Después se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido casi incoloro.

## 5 Composiciones de poliuretano de dos componentes

**Ejemplos 9 a 10 y ejemplos comparativos V1 a V5**

10 Para la obtención del primer componente se mezclaron íntimamente para cada ejemplo un polietertriol (Voranol® CP 4755, de Dow) y un catalizador según la tabla 1 en una mezcladora centrífuga (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) durante 30 segundos a 3000 rpm. Una parte del primer componente recién obtenido se cargó a continuación en un tubo de aluminio esmaltado interiormente, se cerró el mismo herméticamente y se almacenó durante 7 días en un horno de aire circulante a 60°C.

La parte remanente del primer componente recién obtenido se mezcló para cada ejemplo del modo descrito con un diisocianato de difenilmetano modificado, líquido a temperatura ambiente (Desmodur® CD-L, de Bayer), como segundo componente según la tabla 1 para dar una composición de poliuretano.

15 Del mismo modo, para cada ejemplo se mezcló el primer componente almacenado a 60°C durante 7 días con el segundo componente según la tabla 1 del mismo modo para dar una composición de poliuretano.

Ejemplo	9	10	V1	V2	V3	V4	V5
<i>Primer componente:</i>							
Voranol® CP 4755	50	50	50	50	50	50	50
<b>Catalizador Bi1</b>	0,014	-	-	-	-	-	-
<b>Catalizador Bi2</b>	-	0,022	-	-	-	-	-
<b>Catalizador Bi9</b>	-	-	0,013	-	-	-	-
<b>Catalizador Bi10</b>	-	-	-	0,026	-	-	-
<b>Catalizador Bi11</b>	-	-	-	-	0,011	-	-
<b>Catalizador Bi13</b>	-	-	-	-	-	0,040	-
Coscat® 83 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	0,020
mmol-equiv./100g <sup>b</sup>	0,014	0,018	0,015	0,025	0,012	0,014	0,028
<i>Segundo componente:</i>							
Desmodur® CD-L	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10
<b>Tabla 1:</b>	<b>Composiciones de poliuretano de dos componentes</b> (cantidades en partes en peso).						
<sup>a</sup> Tris(neodecanoato) de bismuto(III) en ácido neodecanoico (16% de Bi, de Erbslöh). <sup>b</sup> mmol-equivalente de átomos							

## ES 2 559 466 T3

Ejemplo	9	10	V1	V2	V3	V4	V5
<i>Primer componente:</i>							
de bismuto de catalizador sobre 100 g de composición.							

5 Las composiciones de poliuretano se analizaron respecto a aspecto, color, tiempo hasta la ausencia de adherencia, formación de burbujas, así como dureza Shore A, y precisamente tanto para la composición con el primer componente recién obtenido, como también para la composición con el primer componente almacenado durante 7 días a 60°C. De manera exclusiva para la composición con el primer componente recién obtenido se midieron además las propiedades mecánicas en el ensayo de tracción, y precisamente antes y después de diversos almacenajes para el envejecimiento acelerado de las muestras.

El aspecto y el color de la composición se valoraron por vía puramente óptica, evaluándose el aspecto como „claro“, „turbio“ o no homogéneo („n.h.“).

10 Para la determinación del tiempo hasta ausencia de adherencia (tiempo de formación de película) se aplicaron las composiciones a temperatura ambiente en un grosor de capa de aproximadamente 3 mm sobre cartón, y en clima normalizado („CN“;  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $50 \pm 5$  de humedad relativa del aire) se determinó en cada caso el tiempo necesario hasta que ya no quedan residuos en la pipeta en caso de contacto ligero de la superficie de una composición por medio de una pipeta de LDPE.

15 La formación de burbujas se valoró ópticamente por medio de la cantidad („muchas“, „algunas“, „ninguna“) de burbujas de gas que aparecía en la composición dispuesta para la determinación del tiempo de formación de película durante su endurecimiento.

La dureza Shore A se determinó según DIN 53505 en cuerpos de ensayo endurecidos durante 7 días en clima normalizado.

20 Para la determinación de las propiedades mecánicas en el ensayo de tracción se obtuvo películas de aproximadamente 3 mm de grosor de las composiciones, vertiéndose la composición en un molde de PTFE plano y endureciéndose durante 7 días en clima normalizado. Se obtuvieron películas exentas de adherencia y elásticas. A partir de las películas se recortaron halterios con una longitud de 75 mm, con una longitud de nervio de 30 mm y una anchura de nervio de 4 mm, y una parte de los mismos se sometió a ensayo según DIN EN 53504 a una velocidad de tracción de 200 mm/min respecto a resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y módulo E (con un 0,5 a un 5,0 % de alargamiento). La parte de halterios remanente se almacenó durante 1 día a 100°C en horno de aire circulante, o bien durante 10 días bajo „cataplasma“ (40°C y un 100 % de humedad relativa del aire), o bien durante 10 días bajo „cataplasma“, así como 1 día a 100°C, tras lo cual se mantuvo durante un día en clima normalizado en cada caso, y se analizó según DIN EN 53504 como se ha descrito.

30 Los resultados de estos ensayos se indican en la tabla 2.

Ejemplo	9	10	V1	V2	V3	V4	V5
<i>Composición con primer componente recién obtenido:</i>							
Aspecto	claro	claro	claro	claro	claro	n.h.	claro
Color	inoloro	inoloro	inoloro	inoloro	inoloro	amarillo	inoloro
Tiempo de formación de película (min.)	8	8	3	10	10	300	3
Dureza Shore A	43	51	46	47	47	48	44

ES 2 559 466 T3

Ejemplo	9	10	V1	V2	V3	V4	V5
<i>Composición con primer componente recién obtenido:</i>							
Formación de burbujas	nula	nula	nula	nula	nula	nula	nula
Resistencia a la tracción (MPa): 7d/CN	0,70	0,70	0,70	0,81	0,92	0,72	0,54
+10d/cataplasma	0,73	0,83	0,65	0,82	0,79	0,71	0,79
+1d/100°C	0,75	0,98	0,87	0,87	0,85	0,68	0,73
+10d/cataplasma+1d/100°C	0,85	0,86	0,79	0,77	0,93	0,67	0,73
Alargamiento de rotura (%): 7d/CN	49	47	51	74	86	122	42
+10d/cataplasma	59	60	50	75	66	122	73
+1d/100°C	73	95	80	93	93	101	72
+10d/cataplasma+1d/100°C	82	78	72	81	95	93	74
Módulo E (MPa): 7d/CN	1,81	2,00	1,72	1,61	1,68	0,74	1,46
+10d/cataplasma	1,80	1,97	1,69	1,66	1,77	0,97	1,56
+1d/100°C	1,48	1,82	1,72	1,50	1,64	1,03	1,49
+10d/cataplasma+1d/100°C	1,59	1,74	1,72	1,42	1,63	1,07	1,41
<i>Composición con primer componente almacenado:</i>							
Aspecto	claro	claro	claro	claro	claro	n.h.	claro
Color	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	amarillo oscuro	incoloro
Tiempo de formación de película (min.)	15	12	20	82	205	12	45
Dureza Shore A	47	47	44	46	47	48	45
Formación de burbujas	nula	nula	nula	algunas	nula	nula	algunas
<b>Tabla 2:</b>	<b>Propiedades de las composiciones de poliuretano de dos componentes</b>						

De la tabla 2 se desprende que las composiciones de poliuretano de dos componentes con los catalizadores según la invención constituyen mezclas claras, homogéneas, que presentan, tanto antes, como después de almacenaje, un tiempo corto de formación de película y se endurecen sin burbujas para dar un material con resistencia relativamente elevada y buena estabilidad.

5 **Ejemplos 11 a 12 y ejemplos comparativos V6 a V10**

10 Para la obtención del primer componente se mezclaron íntimamente para cada ejemplo un polietertriol (Voranol® CP 4755, de Dow), un polietardiol (Acclaim® 4200, de Bayer) y un catalizador según la tabla 3 en una mezcladora centrífuga (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) durante 30 segundos a 3000 rpm. Una parte del primer componente recién obtenido se cargó a continuación en un tubo de aluminio esmaltado interiormente, se cerró el mismo herméticamente y se almacenó durante 7 días en un horno de aire circulante a 60°C.

La parte remanente del primer componente recién obtenido se mezcló para cada ejemplo del modo descrito con un diisocianato de difenilmetano modificado, líquido a temperatura ambiente (Desmodur® CD-L, de Bayer) como segundo componente según la tabla 3 para dar una composición de poliuretano.

15 Del mismo modo se mezcló para cada ejemplo el primer componente almacenado durante 7 días a 60°C con el segundo componente según la tabla 3, del mismo modo para dar una composición de poliuretano.

Ejemplo	11	12	V6	V7	V8	V9	V10
<i>Primer componente:</i>							
Voranol® CP 4755	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3
Acclaim® 4200	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
Catalizador Bi1	0,022	-	-	-	-	-	-
Catalizador Bi3	-	0,030	-	-	-	-	-
Catalizador Bi9	-	-	0,017	-	-	-	-
Catalizador Bi11	-	-	-	0,014	-	-	-
Catalizador Bi12	-	-	-	-	0,025	-	-
Catalizador Bi14	-	-	-	-	-	0,040	-
Coscat® 83 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	0,020
mmol-equiv./100g <sup>b</sup>	0,022	0,027	0,019	0,015	0,022	0,014	0,028
<i>Segundo componente:</i>							
Desmodur® CD-L	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
<b>Tabelle 3:</b>	<b>composiciones de poliuretano de dos componentes</b> (cantidades en partes en peso).						
<sup>a</sup> Tris(neodecanoato) de bismuto (III) en ácido neodecanoico (16% de Bi, de Erbslöh). <sup>b</sup> mmol-equivalente de átomos							

## ES 2 559 466 T3

Ejemplo	11	12	V6	V7	V8	V9	V10
<i>Primer componente:</i>							
de bismuto de catalizador sobre 100 g de composición							

Las composiciones de poliuretano se analizaron como se describe en el ejemplo 9 respecto a aspecto, tiempo hasta ausencia de adherencia, formación de burbujas, así como propiedades mecánicas en el ensayo de tracción, y precisamente, en cada caso, sólo para la composición con el primer componente recién obtenido.

5 Los resultados de estos ensayos se indican en la tabla 4.

Ejemplo	11	12	V6	V7	V8	V9	V10
<i>Composición con primer componente recién obtenido:</i>							
Aspecto	Claro	claro	claro	claro	claro	claro	Claro
Tiempo de formación de película (min.)	15	50	30	40	15	180	25
Formación de burbujas	nula	nula	nula	nula	nula	algunas	nula
Resistencia a la tracción (MPa): 7d/CN	0,91	0,71	0,96	0,83	0,73	0,64	0,92
+10d/cataplasma	0,81	0,80	0,74	0,81	0,81	0,65	0,92
+1d/100°C	0,75	0,75	0,86	0,78	0,71	0,67	0,99
+10d/cataplasma+1d/100°C	0,83	0,81	0,74	0,81	0,68	0,72	0,98
Alargamiento de rotura (%): 7d/CN	105	104	127	106	90	158	97
+10d/cataplasma	95	103	94	122	105	151	98
+1d/100°C	122	139	152	141	113	158	118
+10d/cataplasma+1d/100°C	121	127	104	121	97	187	103
Módulo E (MPa): 7d/CN	1,48	1,04	1,30	1,37	1,23	0,54	1,67
+10d/cataplasma	1,44	1,22	1,25	0,98	1,33	0,55	1,58
+1d/100°C	1,12	0,97	0,78	1,00	1,03	0,75	1,46
+10d/cataplasma+1d/100°C	1,23	0,93	0,94	0,81	1,06	0,53	1,60

<i>Composición con primer componente almacenado:</i>							
Aspecto	claro	Claro	n.h.	claro	claro	claro	claro
Tiempo de formación de película (min.)	25	55	120	270	35	210	>240
Formación de burbujas	nula	Nula	nula	nula	nula	algunas	muchas
<b>Tabla 4:</b>	<b>propiedades de las composiciones de poliuretano de dos componentes</b>						

5 De la tabla 4 se desprende que las composiciones de poliuretano de dos componentes con los catalizadores según la invención constituyen mezclas claras, homogéneas, que presentan, tanto antes, como después de almacenaje, un tiempo corto de formación de película y se endurecen sin burbujas para dar un material con resistencia relativamente elevada y buena estabilidad.

#### Ejemplos 13 a 19

10 Como se describe para el ejemplo 9, para la obtención del primer componente se mezclaron respectivamente un polietertriol (Voranol® CP 4755, de Dow) y un catalizador según la tabla 5. Una parte del primer componente recién obtenido se cargó a continuación en un tubo de aluminio esmaltado interiormente, se cerró el mismo herméticamente y se almacenó durante 7 días en un horno de aire circulante a 60°C.

La parte remanente del primer componente recién obtenido se mezcló para cada ejemplo del modo descrito para el ejemplo 9 con un diisocianato de difenilmetano modificado, líquido a temperatura ambiente (Desmodur® CD-L, de Bayer), como segundo componente según la tabla 5 para dar una composición de poliuretano.

15 Del mismo modo, para cada ejemplo se mezcló el primer componente almacenado a 60°C durante 7 días con el segundo componente según la tabla 5 del mismo modo para dar una composición de poliuretano.

Las composiciones de poliuretano se analizaron como se describe en el ejemplo 9 respecto a aspecto, tiempo hasta ausencia de adherencia, formación de burbujas, así como dureza Shore A.

Los resultados de estos ensayos se indican en la tabla 6.

Ejemplo	13	14	15	16	17	18	19
<i>Primer componente:</i>							
Voranol® CP 4755	30	30	30	30	30	30	30
<b>Catalizador Bi1</b>	0,075	-	-	-	-	-	-
<b>Catalizador Bi2</b>	-	0,055	0,025	-	-	-	-
<b>Catalizador Bi3</b>	-	-	-	0,039	0,029	-	-
<b>Catalizador Bi4</b>	-	-	-	-	-	0,027	-
<b>Catalizador Bi5</b>	-	-	-	-	-	-	0,028

ES 2 559 466 T3

Ejemplo	13	14	15	16	17	18	19
<i>Primer componente:</i>							
mmol-equiv./100g <sup>a</sup>	0,127	0,074	0,033	0,059	0,044	0,031	0,030
<i>Segundo componente:</i>							
Desmodur <sup>®</sup> CD-L	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10
<b>Tabla 5:</b>	<b>composiciones de poliuretano de dos componentes</b> (cantidades en partes en peso).						
<sup>a</sup> mmol-equivalentes de átomos de bismuto de catalizador sobre 100 g de composición.							
Ejemplo	13	14	15	16	17	18	19
<i>Composición con primer componente recién obtenido:</i>							
Aspecto	claro	Claro	claro	claro	claro	claro	claro
Tiempo de formación de película (min.)	3	7	26	5	2	2	1
Dureza Shore A	42	44	43	51	46	44	48
Formación de burbujas	nula	nula	nula	nula	nula	nula	reducida
<i>Composición con primer componente almacenado:</i>							
Aspecto	claro	Claro	claro	claro	claro	claro	claro
Tiempo de formación de película (min.)	11	15	55	7	5	6	3
Dureza Shore A	45	43	47	50	49	48	48
Formación de burbujas	nula	Nula	nula	nula	nula	nula	nula
<b>Tabla 6:</b>	<b>Propiedades de las composiciones de poliuretano de dos componentes</b>						

5 De la tabla 6 se desprende que las composiciones de poliuretano de dos componentes con los catalizadores según la invención constituyen mezclas claras, homogéneas, que presentan tiempos de formación de película relativamente cortos tanto antes, como también después de almacenaje, y se endurecen esencialmente sin burbujas para dar un material con buena dureza Shore A.

Composiciones de poliuretano de un componente

**Ejemplos 20 a 23 y ejemplos comparativos V11 V12:**

## ES 2 559 466 T3

En un vaso de polipropileno con tapón roscado se mezcló para cada ejemplo el polímero de poliuretano P1, cuya obtención se describe a continuación, por medio de una mezcladora centrífuga (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 1 min a 2500 rpm), con un catalizador para dar una masa homogénea, y la masa obtenida de este modo se envasó inmediatamente en un tubo de aluminio esmaltado interiormente y se cerró herméticamente el mismo.

5 El polímero de poliuretano P1 se obtuvo como sigue.

Se hicieron reaccionar 1300 g de polioxipropileno-diol (Acclaim® 4200 N, de Bayer; índice de OH 28,5 mg de KOH/g), 2600 g de polioxipropileno-polioxi-etileno-triol (Caradol® MD34-02, de Shell; índice de OH 35,0 mg de KOH/g), 600 g de difenildisocianato de 4,4'-metileno (4,4'-MDI; Desmodur® 44 MC L, de Bayer) y 500 g de ftalato de diisodécilo (DIDP; Palatinol® Z, de BASF) según un procedimiento conocido a 80°C para dar un polímero de poliuretano terminado con NCO, con un contenido en grupos isocianato libres de un 2,05 % en peso.

Las composiciones obtenidas de este modo se analizaron respecto a estabilidad al almacenaje, así como respecto a velocidad de endurecimiento.

15 Como medida de la estabilidad al almacenaje se determinó la modificación de la viscosidad durante el almacenaje en calor. A tal efecto se almacenaron las composiciones en el tubo cerrado en el horno a 60°C, y se midió la viscosidad a 20°C una primera vez después de 4 horas (= „viscosidad reciente“) y una segunda vez después de 7 días (= „viscosidad tras almacenaje“) de tiempo de almacenaje. La estabilidad al almacenaje resulta del aumento porcentual del segundo valor de viscosidad frente al primero. A tal efecto se calculó el aumento de viscosidad en % según la siguiente fórmula:

$$[(\text{viscosidad después de 7 días} / \text{viscosidad después de 4 horas}) - 1] \times 100 \%$$

20 Como medida de la velocidad de endurecimiento se determinó el tiempo hasta ausencia de adherencia (tiempo de formación de película) y precisamente para las composiciones almacenadas durante 4 horas a 60°C (= „HBZ reciente“) y para las composiciones almacenadas durante 7 días a 60°C (= „HBZ tras almacenaje“). A tal efecto se aplicaron las composiciones a temperatura ambiente en un grosor de capa de aproximadamente 3 mm sobre cartón, y en clima normalizado („CN“: 23±1 °C, 50±5% de humedad relativa del aire) se determinó el tiempo necesario hasta que ya no quedan residuos en la pipeta en caso de contacto ligero de la superficie de una composición por medio de una pipeta de LDPE.

Los resultados de estos ensayos se indican en la tabla 7.

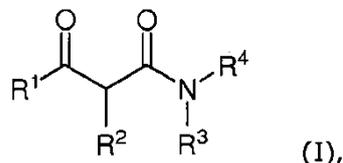
Ejemplo	20	21	22	23	V11	V12
Polímero de poliuretano <b>P1</b>	30	30	30	30	30	30
Catalizador del <b>ejemplo 6</b>	0,63	-	-	-	-	-
Catalizador del <b>ejemplo 7</b>	-	0,66	0,35	-	-	-
Catalizador del <b>ejemplo 8</b>	-	-	-	0,59	-	-
Coscat® 83 <sup>a</sup>	-	-	-	-	0,37	-
mmol-equiv. <sup>b</sup>	0,9	0,9	0,5	0,9	0,9	-
Viscosidad reciente (Pa·s)	71	92	91	88	108	68
Viscosidad tras almacenaje (Pa·s)	101	174	133	131	169	97
Aumento de viscosidad (%)	42	90	45	49	57	42

Ejemplo	20	21	22	23	V11	V12
HBZ reciente (min.)	50	51	104	47	50	>360
HBZ tras almacenaje (min.)	53	53	88	55	46	>360
<b>Tabla 7:</b>	<b>Composiciones de poliuretano de un componente</b> (cantidades en partes en peso).					
<sup>a</sup> tris(neodecanoato) de bismuto(III) en ácido neodecanoico (16% de Bi, de Erbslöh). <sup>b</sup> mmol-equivalentes de átomos de bismuto de catalizador sobre 100 g de composición.						

De la tabla 7 se desprende que las composiciones de poliuretano de un componente presentan estabilidades al almacenaje y tiempos de formación de película relativamente convenientes con los catalizadores según la invención.

## REIVINDICACIONES

1.- Catalizador que contiene bismuto, obtenible mediante reacción de al menos una sal de bismuto (III) o un complejo de bismuto (III) con al menos una 1,3-cetoamida de la fórmula (I),



5 representando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, independientemente entre sí, un resto hidrógeno, un resto hidrocarburo monovalente saturado o insaturado, con 1 a 10 átomos de carbono, o conjuntamente un resto alquileo divalente con 3 a 6 átomos de carbono, y representando R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, independientemente entre sí, un resto hidrógeno, un resto hidrocarburo monovalente saturado, que contiene heteroátomos en caso dado, con 1 a 12 átomos de carbono, o conjuntamente un resto alquileo divalente, que contiene heteroátomos en caso dado, con 3 a 6 átomos de carbono.

2.- Catalizador que contiene bismuto según la reivindicación 1, poseyendo el catalizador que contiene bismuto la fórmula Bi(L)<sub>x</sub>(Y)<sub>3-x</sub>, en la que x representa 1, 2 o 3, y representa un ligando con carga negativa simple, y L representa un ligando de la fórmula (I).

15 3.- Catalizador que contiene bismuto según la reivindicación 1 o 2, representando R<sup>1</sup> un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un resto fenilo, o junto con R<sup>2</sup> un resto alquileo divalente con 3 a 4 átomos de carbono.

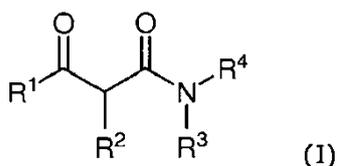
4.- Catalizador que contiene bismuto según al menos una de las reivindicaciones precedentes, representando R<sup>2</sup> un resto hidrógeno.

20 5.- Catalizador que contiene bismuto según al menos una de las reivindicaciones precedentes, representando R<sup>3</sup> un resto hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5 o 6 átomos de carbono, un resto hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un resto alquiléter con 1 a 4 átomos de carbono, o junto con R<sup>4</sup> un resto alquileo divalente de la fórmula -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con X = O, NR, siendo R un resto monovalente con 1 a 4 átomos de carbono, o representando S y n = 2 a 6.

25 6.- Catalizador que contiene bismuto según al menos una de las reivindicaciones precedentes, representando R<sup>4</sup> un resto hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5 o 6 átomos de carbono, un resto hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o un resto alquiléter con 1 a 4 átomos de carbono.

30 7.- Catalizador que contiene bismuto según al menos una de las reivindicaciones precedentes, situándose la proporción estequiométrica entre la sal de bismuto (III) o el complejo de bismuto (III) y la 1,3-cetoamida de la fórmula (I) en el intervalo de aproximadamente 1 : 0,5 a 1 : 20, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 : 1 a 1 : 10, y de modo especialmente preferente en el intervalo de aproximadamente 1 : 3 a 1 : 6.

8.- Procedimiento para la obtención del catalizador que contiene bismuto según una de las reivindicaciones 1 a 7, haciéndose reaccionar al menos una sal de bismuto (III) o un complejo de bismuto (III) con al menos una 1,3-cetoamida de la fórmula (I)



35 con R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> como se definen anteriormente.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, empleándose como sal de bismuto (III) o complejo de bismuto (III) un carboxilato de bismuto (III), preferentemente neodecanoato de bismuto (III) o 2-etilhexanoato de bismuto (III).

10.- Empleo del catalizador que contiene bismuto según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 7 como catalizador para masas endurecibles, en especial para composiciones de poliuretano de uno o dos componentes.

- 11.- Composiciones de poliuretano de dos componentes, que comprenden al menos un polioliol como primer componente, al menos un poliisocianato como segundo componente, y al menos un catalizador que contiene bismuto según una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 5 12.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 11, siendo el polioliol un polieterpolioliol, y el poliisocianato un diisocianato.
- 13.- Composición de poliuretano de dos componentes según al menos una de las reivindicaciones 11 a 12, constituyendo el catalizador que contiene bismuto 0,001 a 5, preferentemente 0,005 a 1, y de modo especialmente preferente 0,01 a 0,5 mmol-equivalentes de bismuto sobre 100 g de composición.
- 10 14.- Composición de poliuretano de dos componentes según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13, estando contenido el catalizador que contiene bismuto en el primer componente.
- 15.- Composición de poliuretano de un componente que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato, obtenido a partir de al menos un poliisocianato con al menos un polioliol, y al menos un catalizador que contiene bismuto según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 15 16.- Empleo de la composición de poliuretano de uno o dos componentes según al menos una de las reivindicaciones 11 a 15 como masa de sellado, masa para juntas, pegamento, capa, revestimiento, esmalte, imprimación, pieza moldeada, elastómero para aplicaciones de construcción e industriales.