

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 030**

51 Int. Cl.:

C07D 317/36 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2013** **E 13756046 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016** **EP 2890690**

54 Título: **Aglutinante con estructuras de carbonato cíclico**

30 Prioridad:

28.08.2012 EP 12182068

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2016

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

LAAS, HANS JOSEF;
GRESZTA-FRANZ, DOROTA y
VEGA SANCHEZ, BERTA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 585 030 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

Aglutinante con estructuras de carbonato cíclico

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico, a los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico que pueden obtenerse según este procedimiento, a su uso como aglutinante en materias primas de lacas, sellantes o adhesivos que pueden reticularse, así como a los aglutinantes que pueden reticularse que contienen estructuras de acuerdo con la invención.

Los poliuretanos que llevan grupos carbonato cíclico se conocen como aglutinantes para adhesivos, sellantes o revestimientos desde hace mucho tiempo y se han descrito ya múltiples veces.

10 Un procedimiento muy sencillo, usado con frecuencia para la preparación de tales poliuretanos consiste en la reacción de carbonatos cíclicos con funcionalidad hidroxilo de bajo peso molecular con poliisocianatos o prepolímeros con funcionalidad isocianato.

15 Por ejemplo, el documento WO 2006/010408 describe productos de reacción libres de grupos isocianato de prepolímeros de poliuretano lineales a base de difenilmetanodiisocianato (MDI) con 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de glicerol), que pueden reticularse con compuestos que llevan al menos dos grupos amino primarios o secundarios, ya a temperatura ambiente. Tales aglutinantes de dos componentes se usan como adhesivos y sellantes, en particular como adhesivo de revestimiento para láminas de material compuesto.

20 Los poliisocianatos bloqueados con carbonatos cíclicos con funcionalidad hidroxilo, por ejemplo productos de reacción de poliisocianurato-poliisocianatos del 1,6-diisocianatohexano (hexametildiisocianato, HDI) con carbonato de glicerol, son objeto del documento WO 2008/125419. Disueltos en acetales especiales, tales como en particular 1,1,2,2-tetrametoxietano, curan tales aductos de carbonato de glicerol/poliisocianato con polieterpoliaminas o poliamidoaminas igualmente ya a temperatura ambiente para dar películas de laca de alta calidad óptica.

25 Los compuestos que llevan grupos carbonato cíclico pueden combinarse también con componentes de reacción con funcionalidad hidroxilo. Mientras que el curado amínico de los grupos carbonato cíclico discurre ya a bajas temperaturas de manera suficientemente rápida, sin embargo se realiza una reticulación en este caso solo a temperaturas elevadas, por regla general en condiciones de secado al horno y en presencia de catalizadores especiales.

30 El documento EP-A 0 911 352 describe por ejemplo sistemas de un solo componente estables en almacenamiento a temperatura ambiente, que están constituidos por polioles, productos de reacción de poliisocianurato-poliisocianatos del HDI y/o del 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI) con 5-(hidroximetil)-5-etil-1,3-dioxan-2-ona (carbonato de TMP) como componentes reticuladores y carboxilatos metálicos especiales como catalizadores de curado, que pueden secarse al horno sin disociación de compuestos volátiles a temperaturas elevadas para dar revestimientos duros estables frente a disolventes.

35 La preparación de oligoureтанos que contienen grupos 1,3-dioxan-2-ona a partir de diisocianatos o poliisocianatos usando carbonato de TMP y su uso como reticulador para polioles en sistemas de revestimiento que pueden curarse térmicamente se conoce también por el documento EP-A 0 703 230.

40 En el caso de los sistemas reactivos conocidos actualmente, que se basan en carbonatos cíclicos con funcionalidad hidroxilo se trata por consiguiente o bien de productos de reacción de módulos de este tipo con poliisocianatos oligoméricos comparativamente de bajo peso molecular o con prepolímeros de isocianato de peso molecular superior que sin embargo por regla general están estructurados de manera lineal. Los componentes poliisocianato de alto peso molecular y al mismo tiempo altamente funcionalizados no se han descrito hasta ahora como componentes de reacción para ciclocarbonatos con funcionalidad hidroxilo. Precisamente los policiclocarbonatopoliuretanos poliméricos con alto peso molecular debían ser sin embargo especialmente interesantes como componentes aglutinantes, dado que éstos debían reaccionar por ejemplo en combinación con las poliaminas de bajo peso molecular comercialmente muy disponibles, tal como sirven por ejemplo como reticuladores para sistemas epoxi, para dar poliuretanos especialmente estables altamente reticulados.

45 La causa principal para la ausencia hasta ahora de policiclocarbonatopoliuretanos poliméricos altamente funcionalizados se encuentra en que los prepolímeros de NCO, de bajo contenido en monómeros, de polioles ramificados de alto peso molecular, debido a las reacciones de reticulación que se inician inevitablemente durante la reacción de prepolimerización con diisocianatos y al aumento del peso molecular asociado a esto, gelifican o presentan al menos viscosidades extremadamente altas, que los hacen inservibles como módulos para una reacción con carbonatos cíclicos con funcionalidad hidroxilo.

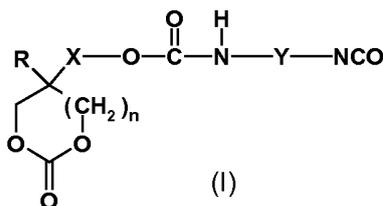
50 Por tanto existe una necesidad de nuevos poliuretanos con estructuras de carbonato cíclico, que puedan prepararse de manera segura y reproducible a partir de polioles discretionales, es decir también polioles poliméricos altamente ramificados de manera sencilla.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición un procedimiento para la preparación de poliuretanos que llevan estructuras de carbonato cíclico de baja viscosidad a partir de polioles discretionales, que se basara en componentes estructurales que fueran accesibles fácilmente y de manera reproducible también en escala técnica. Los productos que pueden obtenerse según este procedimiento debían ser adecuados para todos los campos de aplicación de poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico, en particular como aglutinantes para adhesivos, sellantes o revestimientos.

Este objetivo se soluciona de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la preparación de poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico, mediante reacción de al menos

A) una composición que contiene

10 a) uno o varios compuestos de fórmula general (I) que contienen grupos isocianato y estructuras de carbonato cíclico



y

15 b) ≤ 1 % en peso, con respecto a la masa total de la composición A) de uno o varios diisocianatos monoméricos con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática de fórmula general (II),



en la que

20 R representa hidrógeno o un resto alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 7 átomos de carbono,

X representa un resto orgánico lineal o ramificado con 1 a 36 átomos de carbono, que puede contener eventualmente grupos éter, éster y/o carbonato,

n representa 0 o 1 e

25 Y representa un resto alifático o cicloalifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido con 6 a 18 átomos de carbono,

con

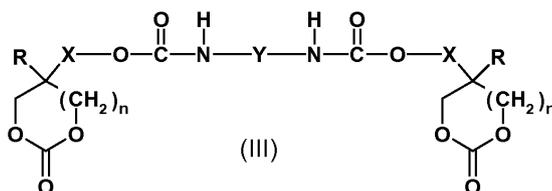
30 B) un poliol al menos difuncional con un peso molecular promediado en número M_n de 62 a 22000 g/mol, preferentemente de 90 a 12000 g/mol con cumplimiento de una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 0,3 : 1 a 1,2 : 1.

35 Los pesos moleculares promediados en número M_n , mencionados en todo el documento, de los polioles poliméricos se determinan por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) tal como sigue: la calibración se realiza con patrones de poliestireno con pesos moleculares de M_p 1.000.000 a 162. Como eluyente se usa tetrahidrofurano p.a. Los siguientes parámetros se cumplen en la medición por duplicado: medición a temperatura ambiente; desgasificación: desgasificador en línea; flujo: 1 ml/min; tiempo de análisis: 45 minutos; detectores: refractómetro y detector UV; volumen de inyección: 100 μ l - 200 μ l. El cálculo de los valores promedio de masas molares M_n se realiza de manera soportada por software. Los puntos de líneas base y límites de evaluación se determinan de manera correspondiente a la norma DIN 55672 parte 1. En el caso de polioles de bajo peso molecular con estructura definida se aplica el peso molecular que puede calcularse a partir de la fórmula molecular.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención se basa en la observación sorprendente de que mediante reacción de carbonatos cíclicos con funcionalidad hidroxilo habituales con cantidades en exceso de diisocianatos monoméricos y posterior separación de los monómeros que no han reaccionado pueden obtenerse compuestos que presentan al mismo tiempo un grupo isocianato y un grupo carbonato cíclico y con los que pueden hacerse reaccionar también polioles poliméricos altamente ramificados sin problemas para dar poliuretanos estables frente a la cristalización con grupos terminales de ciclocarbonato.

45 La parte constituyente b) de la composición A) tiene una proporción de ≤ 1 % en peso, preferentemente $\leq 0,5$ % en peso y de manera especialmente preferente $\leq 0,3$ % en peso de la masa total de la composición A).

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención contiene la composición A) adicionalmente compuestos (c) de fórmula general (III)



5 en una cantidad del 0,5 % al 12 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 10 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes a) y c), en la que

R representa hidrógeno o un resto alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 7 átomos de carbono,

X representa un resto orgánico lineal o ramificado con 1 a 36 átomos de carbono, que puede contener eventualmente grupos éter, éster y/o carbonato,

10 n representa 0 o 1 e

Y representa un resto alifático o cicloalifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido con 6 a 18 átomos de carbono,

En otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención contiene la composición A)

15 a) ≥ 88 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso y de manera especialmente preferente ≥ 92 % en peso de compuestos de fórmula general (I),

b) ≤ 1 % en peso, preferentemente $\leq 0,5$ % en peso, de manera especialmente preferente $\leq 0,3$ % en peso de uno o varios diisocianatos monoméricos con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática de fórmula general (II) y

20 c) ≤ 12 % en peso, preferentemente ≤ 10 % en peso y de manera especialmente preferente ≤ 8 % en peso de compuestos de fórmula general (III),

refiriéndose la proporción de a) y c) en cada caso a la masa total de compuestos a) y c), refiriéndose la proporción de b) a la masa total de la composición A) y en la que

25 R representa hidrógeno o un resto alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 7 átomos de carbono,

X representa un resto orgánico lineal o ramificado con 1 a 36 átomos de carbono, que puede contener eventualmente grupos éter, éster y/o carbonato,

n representa 0 o 1 e

30 Y representa un resto alifático o cicloalifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido con 6 a 18 átomos de carbono.

La composición A) se obtiene a este respecto preferentemente mediante reacción de diisocianatos monoméricos con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática i) con carbonatos cíclicos con funcionalidad hidroxilo ii) en una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de al menos 8 : 1, preferentemente al menos 10 : 1 y de manera especialmente preferente al menos 12 : 1.

35 Los compuestos que contienen grupos isocianato y estructuras de carbonato cíclico, que se han preparado usando un exceso de diisocianato más bajo y son tal como se han descrito por ejemplo en el documento EP-A 0 703 230 y EP-A 0 328 150, a diferencia de las composiciones A) usadas de acuerdo con la invención en reacción análoga con polioles debido a su proporción demasiado alta de 2:1-bisaducto de carbonato cíclico con funcionalidad hidroxilo y diisocianato proporcionan siempre policiclocarbonatopoliuretanos turbios que son inservibles como aglutinantes para lacas y revestimientos.

40 Como compuestos de partida i) para la preparación de la composición A) son adecuados diisocianatos discretionales con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, que pueden prepararse según procedimientos discretionales, por ejemplo mediante fosgenización o de manera libre de fosgeno, por ejemplo mediante disociación de uretano.

45 Los diisocianatos adecuados son por ejemplo aquéllos de fórmula general (II)

OCN-Y-NCO (II)

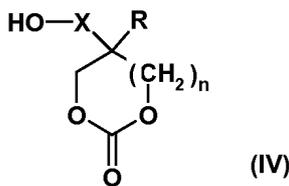
en la que Y representa un resto alifático o cicloalifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido con 6 a 18 átomos de carbono, tal como por ejemplo 1,4-diiisocianatobutano, 1,6-diiisocianatohexano (HDI), 1,5-diiisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diiisocianatohexano, 1,10-diiisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diiisocianatociclohexano, 1,4-diiisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diiisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diiisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiiisocianato; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diiisocianatodieciclohexilmetano (H₁₂-MDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 4,4'-diiisocianato-3,3'-dimetildieciclohexilmetano, 4,4'-diiisocianato-3,3',5,5'-tetrametildieciclohexilmetano, 4,4'-diiisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diiisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diiisocianato-2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diiisocianato-p-metano, 1,3-diiisocianatoadamantano, 1,3-dimetil-5,7-diiisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)benzeno (XDI), 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benzeno (TMXDI), bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenil)-carbonato, 1,3- y 1,4-fenilendiiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiiisocianato (TDI) así como mezclas discrecionales de estos isómeros, difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diiisocianato (MDI) y naftilen-1,5-diiisocianato (NDI) así como mezclas discrecionales de tales diisocianatos.

Otros diisocianatos igualmente adecuados se encuentran además por ejemplo en Justus Liebigs Annalen der Chemie volumen 562 (1949) pág. 75 - 136.

Como componente de partida i) se prefieren diisocianatos de fórmula general (II), en la que Y representa un resto alifático o cicloalifático lineal o ramificado con 6 a 13 átomos de carbono.

Los componentes de partida i) especialmente preferentes son 1,6-diiisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diiisocianatodieciclohexilmetano o sus mezclas.

Como componentes de partida ii) para la preparación de la composición A) son adecuados carbonatos cíclicos con funcionalidad hidroxilo de fórmula general (IV) o sus mezclas,



en la que

R representa hidrógeno o un resto alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 7 átomos de carbono,

X representa un resto orgánico lineal o ramificado con 1 a 36 átomos de carbono, que puede contener eventualmente grupos éter, éster y/o carbonato y

n representa 0 o 1.

Los componentes de partida ii) adecuados son por ejemplo ciclocarbonatos sencillos con funcionalidad hidroxilo, tal como por ejemplo 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de glicerol), 5-(hidroximetil)-5-metil-1,3-dioxan-2-ona y/o 5-(hidroximetil)-5-etil-1,3-dioxan-2-ona (carbonato de TMP).

Los componentes de partida ii) adecuados son además también los polieteralcoholes, poliesteralcoholes y/o policarbonatoalcoholes que presentan estructuras de carbonato cíclico, que pueden obtenerse mediante reacción de estos carbonatos cíclicos sencillos con funcionalidad hidroxilo con óxidos de alquileo, tales como por ejemplo óxido de etileno y/o óxido de propileno, lactonas, tales como por ejemplo β-propiolactona, γ-butirolactona, δ-valerolactona, ε-caprolactona, 3,5,5- y 3,3,5-trimetilcaprolactona, y/o carbonatos cíclicos, tales como por ejemplo 1,3-dioxan-2-ona (carbonato de trimetileno) y 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona (carbonato de neopentilglicol), según procedimientos conocidos con pesos moleculares promediados en número M_n de hasta 600 g/mol, preferentemente hasta 500 g/mol, de manera especialmente preferente hasta 400 g/mol.

La preparación de los compuestos de partida ii) no es objeto de la presente solicitud. Éstos pueden obtenerse según procedimientos conocidos por ejemplo usando materias primas fósiles o también a partir de materias primas renovables, tales como por ejemplo a partir de glicerol biogénico, tal como se produce por ejemplo como producto secundario de la preparación de biodiesel.

Como posibles procedimientos de preparación para los carbonatos cíclicos sencillos con funcionalidad hidroxilo mencionados anteriormente se mencionan en el presente documento a modo de ejemplo reacciones de glicerol o trimetilolpropano con carbonato de etileno, carbonatos de dialquilo o diarilo, tales como por ejemplo carbonato de

dimetilo o de difenilo, en condiciones de transesterificación (véase por ejemplo los documentos EP-A 1 963301, EP-A 0 739 888, DE-A 196 25 265 y WO 2011/159219). Además puede obtenerse carbonato de glicerol también mediante reacción directa de glicidol con dióxido de carbono en presencia de catalizadores adecuados (véase por ejemplo el documento EP-A 0 229 622).

- 5 Igualmente se conocen ya procedimientos para la preparación de los compuestos igualmente adecuados como compuestos de partida ii), que contienen adicionalmente al menos un grupo poliéter, un grupo poliéster y/o un grupo policarbonato.

Así, por ejemplo la reacción de carbonatos cíclicos sencillos con funcionalidad hidroxilo con óxidos de alquileo, en particular con óxido de propileno, según los procedimientos habituales para la síntesis de poliéteres (véase por ejemplo N. Adam *et al.*: "Polyurethanes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7^a edición, capítulo 3.2.1, Wiley-VCH, Weinheim 2005) en presencia de KOH o en particular según el proceso IMPACT usando catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) proporciona polieteralcoholes que presentan estructuras de carbonato cíclico terminales, que son adecuados como compuesto de partida ii).

15 Los compuestos de partida ii) preferentes que presentan al menos un grupo éter son aquéllos del intervalo de peso molecular mencionado anteriormente a base de carbonato de glicerol y óxido de propileno.

Los compuestos de partida ii) adecuados, que además de un grupo carbonato cíclico contienen al menos un grupo éster, pueden prepararse de manera en sí conocida a partir de lactonas y los carbonatos cíclicos sencillos con funcionalidad hidroxilo descritos anteriormente como moléculas iniciadoras con apertura de anillo. Las lactonas adecuadas para la preparación de estos compuestos de partida ii) que contienen grupos éster son por ejemplo β -propiolactona, γ -butirolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, 3,5,5- y 3,3,5-trimetilcaprolactona o mezclas discrecionales de tales lactonas.

Los compuestos de partida ii) preferentes que presentan al menos un grupo éster son aquéllos del intervalo de peso molecular mencionados anteriormente a base de carbonato de glicerol y ϵ -caprolactona. Como compuestos de partida ii) son igualmente adecuados finalmente también compuestos, que además de un grupo carbonato cíclico contienen al menos otro grupo carbonato. Igualmente los compuestos de este tipo se conocen ya y pueden obtenerse por ejemplo según el procedimiento descrito en el ejemplo 1), etapa (A) del documento WO 03/016298 mediante reacción de los carbonatos cíclicos sencillos con funcionalidad hidroxilo descritos anteriormente con carbonato de trimetileno y/o carbonato de neopentilglicol.

Los compuestos de partida ii) preferentes que presentan al menos un grupo carbonato son aquéllos del intervalo de peso molecular mencionado anteriormente a base de carbonato de glicerol y carbonato de neopentilglicol.

En general se realiza la preparación de los compuestos de partida ii) descritos anteriormente, que además de un grupo carbonato cíclico contienen al menos un grupo éster y/o al menos otro grupo carbonato, mediante polimerización con apertura de anillo en presencia de catalizadores tales como por ejemplo ácidos de Lewis o de Brönstedt, compuestos de organoestaño o de organotitanio a temperaturas de 20 °C a 200 °C, preferentemente de 50 °C a 160 °C.

Además los componentes de partida ii) preferentes son carbonatos cíclicos con funcionalidad hidroxilo de fórmula general (IV) o sus mezclas, en la que

R representa hidrógeno o un resto alifático lineal saturado con 1 o 2 átomos de carbono,

X representa un resto orgánico lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, que puede contener eventualmente grupos éter, éster y/o carbonato y

n representa 0 o 1.

Los componentes de partida ii) especialmente preferentes son carbonatos cíclicos con funcionalidad hidroxilo de fórmula general (IV) o sus mezclas, en la que

R representa hidrógeno o un resto alifático lineal saturado con 1 o 2 átomos de carbono,

X representa un grupo metileno (-CH₂-) y

n representa 0 o 1.

El componente de partida ii) muy especialmente preferentes ii) es carbonato de glicerol.

Los carbonatos cíclicos con funcionalidad hidroxilo ii) pueden usarse tanto individualmente como también en forma de mezclas discrecionales entre sí.

50 Para la preparación de la composición A) se hacen reaccionar los diisocianatos i) preferentemente con al menos un carbonato cíclico con funcionalidad hidroxilo ii) a temperaturas de 20 °C a 200 °C, preferentemente de 40 °C a 160

°C.

A este respecto se hace reaccionar el componente i) con el componente ii) preferentemente en una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de al menos 8 : 1, preferentemente al menos 10 : 1 y de manera especialmente preferente al menos 12 : 1. De manera igualmente preferente se hace reaccionar el componente i) con el componente ii) en una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de cómo máximo 40 : 1, preferentemente de cómo máximo 30 : 1.

La reacción de los componentes de partida i) y ii) puede realizarse en solución o libre de disolventes en sustancia, preferentemente sin embargo libre de disolventes.

La reacción puede realizarse de manera no catalizada. Eventualmente pueden usarse conjuntamente para la aceleración de la reacción sin embargo también catalizadores habituales conocidos por la química de poliuretano. A modo de ejemplo se mencionan en el presente documento aminas terciarias, tales como por ejemplo trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dietilbencilamina, piridina, metilpiridina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, N-metilpiperidina, N-dimetilaminoetilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metil-N'-dimetilaminopiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, N,N-dimetilimidazol- β -feniletilamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (DABCO) y adipato de bis-(N,N-dimetilaminoetilo), amidinas, tales como por ejemplo 1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno (DBN), 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undeceno-7 (DBU) y 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, compuestos de alcanolamina, tales como por ejemplo trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, dimetilaminoetanol y 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N''-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, tales como por ejemplo N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, bis(dimetilaminoetil)éter así como sales de metal, tales como por ejemplo compuestos inorgánicos y/u orgánicos del hierro, plomo, bismuto, cinc y/o estaño en estados de oxidación habituales del metal, por ejemplo cloruro de hierro(II), cloruro de hierro(III), 2-etilhexanoato de bismuto(III), octoato de bismuto(III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octoato de estaño(II), etilcaproato de estaño(II), palmitato de estaño(II), dilaurato de dibutilestaño(IV) (DBTL), dicloruro de dibutilestaño(IV) u octoato de plomo.

Los catalizadores que van a usarse preferentemente son aminas terciarias, compuestos de estaño, de cinc y bismuto del tipo mencionado.

Los catalizadores mencionados a modo de ejemplo pueden usarse en la preparación de la composición A) individualmente o en forma de mezclas discrecionales entre sí y se usan a este respecto, en caso de que se usen, en cantidades del 0,001 % al 1,0 % en peso, preferentemente del 0,005 % al 0,5 % en peso, calculadas como cantidad total de catalizadores usados con respecto a la cantidad total de los compuestos de partida usados.

El desarrollo de la reacción puede seguirse mediante por ejemplo determinación titrimétrica del contenido en NCO. Tras alcanzar el contenido en NCO pretendido, en general tras completar la uretanización, se interrumpe la reacción.

En una forma de realización preferente, tras la reacción de los componentes i) y ii) se separa del producto de reacción un exceso que no ha reaccionado de diisocianatos monoméricos i) hasta obtener un contenido residual de ≤ 1 % en peso, preferentemente de $\leq 0,5$ % en peso, de manera especialmente preferente de $\leq 0,3$ % en peso, con respecto a la masa total del producto de reacción.

La mezcla de reacción se libera a este respecto de diisocianatos monoméricos i) en exceso, preferentemente mediante destilación en capa fina a vacío, por ejemplo a una presión inferior a 0,01 kPa, preferentemente inferior a 0,05 kPa, de manera especialmente preferente inferior a 0,02 kPa, en condiciones lo más suaves posible, por ejemplo a una temperatura de 100 °C a 200 °C, preferentemente de 120 °C a 180 °C.

Los destilados que se producen pueden usarse sin problemas para la nueva reacción con compuestos de partida ii) adecuados.

En otra forma de realización, sin embargo menos preferente se separan del producto de procedimiento de acuerdo con la invención formado los diisocianatos monoméricos mediante extracción con disolventes adecuados inertes frente a grupos isocianato, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

Independientemente del tipo de procesamiento se obtienen composiciones A) transparentes, prácticamente incoloras, que dependiendo del diisocianato de partida seleccionado representan líquidos de baja viscosidad a alta viscosidad o sustancias sólidas y presentan contenidos en NCO del 4,5 % al 14,8 % en peso, preferentemente del 5,0 % al 14,8 % en peso, de manera especialmente preferente del 9,0 % al 14,5 % en peso así como contenidos residuales de diisocianatos monoméricos inferiores al 1,0 % en peso, preferentemente inferiores al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente inferiores al 0,3 % en peso, con respecto a la masa total de la composición A).

Como parte constituyente b) de la composición A) pueden presentarse en consecuencia todos los diisocianatos monoméricos i) usados para la preparación de la composición A). Para b) se aplican también las formas de

realización preferentes indicadas anteriormente para el componente ii).

Preferentemente se aplica para las fórmulas (I) y (II) de los componentes a) y b) o para las fórmulas (I), (II) y (III) de los componentes a), b) y c) que

Y representa un resto alifático o cicloalifático lineal o ramificado con 6 a 13 átomos de carbono.

5 Además se aplica para la fórmula (I) del componente a) o las fórmulas (I) y (III) de los componentes a) y c) preferentemente que

R representa hidrógeno o un resto alifático lineal saturado con 1 o 2 átomos de carbono,

X representa un resto orgánico lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, que puede contener eventualmente grupos éter, éster y/o carbonato y

10 n representa 0 o 1.

De manera especialmente preferente se aplica para la fórmula (I) del componente a) o las fórmulas (I) y (III) de los componentes a) y c) que

R representa hidrógeno o un resto alifático lineal saturado con 1 o 2 átomos de carbono,

X representa un grupo metileno (-CH₂-) y

15 n representa 0 o 1.

En el caso de los componentes poliol B) usados en el procedimiento de acuerdo con la invención se trata de polioles discretionales al menos difuncionales con un peso molecular promediado en número M_n de 62 a 22000 g/mol, preferentemente de 90 a 18000 g/mol, de manera especialmente preferente de 90 a 12000 g/mol.

20 Preferentemente, los componentes poliol B) usados en el procedimiento de acuerdo con la invención presentan una funcionalidad promedio de 2 a 6 y de manera especialmente preferente una funcionalidad promedio de 2 a 4.

Pueden usarse también mezclas discretionales de los polioles mencionados.

25 En una forma de realización preferente de la invención se usan como componente B) alcoholes polihidroxiados sencillos, eteralcoholes o esterálcoholes y/o polioles poliméricos, presentando los polioles poliméricos un peso molecular promediado en número M_n de 200 a 22000 g/mol, preferentemente de 250 a 18000 g/mol, de manera especialmente preferente de 250 a 12000 g/mol.

Según una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención se usan como componente poliol B) alcoholes polihidroxiados y/o eteralcoholes o esterálcoholes, que contienen de 2 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono.

30 Los polioles B) adecuados son por ejemplo alcoholes polihidroxiados sencillos con 2 a 14, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono, tal como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos isoméricos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-bis(2-hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano (perhidrobisfenol), 1,2,3-propanotriol, 1,2,4-butanotriol, 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano (TMP), bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, 1,2,4- y 1,3,5-trihidroxiciclohexano, 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-isocianurato, 3(4),8(9)-bis-(hidroximetil)-tríciclo-[5.2.1.02,6]decano, di-trimetilolpropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol (pentaeritritol), 2,2,6,6-tetraquis(hidroximetil)-4-oxa-heptano-1,7-diol (dipentaeritritol), manitol o sorbitol, eterálcoholes de bajo peso molecular, tales como por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol o dibutilenglicol o esterálcoholes de bajo peso molecular, tales como por ejemplo hidroxipivalato de neopentilglicol.

40 Según otra forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención se usan como componente poliol B) los polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles y/o poliacrilatopolioles poliméricos habituales conocidos por la química de poliuretano, que presentan habitualmente un peso molecular promediado en número M_n de 200 a 22000 g/mol, preferentemente de 250 a 18000 g/mol, de manera especialmente preferente de 250 a 12000 g/mol. Un amplio resumen sobre polioles poliméricos B) adecuados se encuentra por ejemplo en N. Adam *et al.*: "Polyurethanes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7^a edición, capítulo 3.2 - 3.4, Wiley-VCH, Weinheim 2005.

50 Los polieterpolioles B) adecuados son por ejemplo aquéllos del tipo mencionado en el documento DE 26 22 951 B, columna 6, línea 65 a columna 7, línea 26, el documento EP-A 0 978 523 página 4, línea 45 a página 5, línea 14 o el documento WO 2011/069966, página 4, línea 20 a página 5, línea 23, siempre que correspondan a las indicaciones realizadas anteriormente en cuanto a la funcionalidad y peso molecular. Los polieterpolioles B) especialmente preferentes son productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno en 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol,

glicerol, trimetilolpropano, etilendiamina y/o pentaeritritol o los politetrametileneterglicoles, que pueden obtenerse por ejemplo de acuerdo con Angew. Chem. 72, 927 (1960) mediante polimerización de tetrahidrofurano, con pesos moleculares promediados en número de 400 g/mol a 4000 g/mol.

5 Los poliesterpolioles B) adecuados son por ejemplo aquéllos del tipo mencionado en el documento EP-A 0 978 523, página 5, líneas 17 a 47 o el documento EP-A 0 659 792, página 6, líneas 32 a 45, siempre que correspondan a las indicaciones realizadas anteriormente en cuanto a la funcionalidad y peso molecular. Los poliesterpolioles especialmente preferentes son productos de condensación de alcoholes polihidroxiados, tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, perhidrobisfenol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,2,3-propanotriol, pentaeritritol
10 y/o sorbitol, con cantidades deficientes de ácidos carboxílicos o anhídridos carboxílicos polivalentes, tales como por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecandioico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido hexahidroftálico y/o anhídrido tetrahidroftálico, o aquéllos tal como pueden obtenerse de manera en sí conocida a partir de lactonas, tal como por ejemplo ϵ -caprolactona, y alcoholes sencillos polihidroxiados, tal como por ejemplo los mencionados anteriormente
15 a modo de ejemplo, como moléculas iniciadoras con apertura de anillo.

Los policarbonatopolioles B) adecuados son en particular los productos de reacción en sí conocidos de alcoholes dihidroxilados, por ejemplo aquéllos tal como se han mencionado anteriormente en la lista de los alcoholes polihidroxiados, con carbonatos de diarilo, tales como por ejemplo carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno. Los policarbonatopolioles B) adecuados son también aquéllos que además de estructuras carbonato
20 contienen adicionalmente grupos éster. Según esto se trata en particular de los poliestercarbonatodiolos en sí conocidos, tal como pueden obtenerse por ejemplo de acuerdo con la enseñanza del documento DE-AS 1 770 245 mediante reacción de alcoholes dihidroxilados con lactonas, tal como en particular ϵ -caprolactona, y posterior reacción de los poliesterdiolos producidos a este respecto con carbonato de difenilo o dimetilo. Los policarbonatopolioles B) igualmente adecuados son aquéllos que además de estructuras carbonato contienen
25 adicionalmente grupos éster. Según esto se trata en particular de los polietercarbonatopolioles en sí conocidos, tal como pueden obtenerse por ejemplo según el procedimiento del documento EP-A 2046861 mediante reacción catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Los poliacrilatopolioles B) adecuados son por ejemplo aquéllos del tipo mencionado en el documento WO 2011/124710 página 10, línea 32 a página 13, línea 18, siempre que correspondan a las indicaciones realizadas anteriormente en cuanto a la funcionalidad y el peso molecular. Los poliacrilatopolioles B) especialmente preferentes son polímeros o copolímeros de ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como por ejemplo (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o (met)acrilato de hidroxibutilo, eventualmente
30 junto con ésteres alquílicos del ácido acrílico y/o ésteres alquílicos del ácido metacrílico, tales como por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de iso-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de laurilo, estireno u otros monómeros olefinicamente insaturados que pueden copolimerizarse, tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o maleato de dimetilo.

Los polioles B) adecuados son por ejemplo también los poliactalpolioles conocidos, que pueden obtenerse mediante reacción de glicoles sencillos, tales como por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenil-dimetilmetano (aducto de 2 mol de óxido de etileno en bisfenol A) o hexanodiol, con formaldehído o también los poliactetales preparados mediante policondensación de acetales cíclicos, tales como por ejemplo trioxano.

Otros polioles B) adecuados son por ejemplo también los polioles especiales descritos en los documentos EP-A 0 689 556 y EP-A 0 937 110, que pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de ésteres de ácidos grasos
45 epoxidados con polioles alifáticos o aromáticos con apertura de anillo de epóxido.

Los polibutadienos que contienen grupos hidroxilo pueden servir igualmente como polioles B).

En una forma de realización preferente de la invención se usan como componente B) polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles y/o poliacrilatopolioles.

Los polioles B) se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención de manera individual o en forma de mezclas discrecionales entre sí. Éstos pueden encontrarse tanto en forma libre de disolvente como también disueltos en disolventes habituales.

Los disolventes adecuados son en particular aquéllos que se comportan de manera inerte frente a los grupos isocianato del componente A), por ejemplo los disolventes de laca apróticos habituales conocidos, tales como por ejemplo acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de amilo, acetato de 2-etilhexilo, acetato de etilenglicolmonometiléter, acetato de etilenglicolmonoetiléter, acetato de etilenglicolmonobutiléter, 1-metoxipropil-2-acetato, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, dietilcetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, diisobutilcetona, ciclohexanona, ciclohexano, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, trementina mineral, compuestos aromáticos sustituidos superiores, tales como se encuentran en el comercio por

ejemplo con las denominaciones disolvente nafta, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Köln, DE) y Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), sin embargo también disolventes como diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, acetato de dietilenglicoletil- y -butiléter, etoxipropionato de etilo, carbonato de propileno, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, dioxano, tetrahidrofurano, 1,1,2,2-tetrametoxietano o mezclas discrecionales de tales disolventes.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se hace reaccionar preferentemente al menos una composición de compuestos A) que contienen grupos isocianato y estructuras de carbonato cíclico con al menos un poliol B) en cualquier orden a temperaturas de 20 °C a 200 °C, preferentemente de 40 °C a 160 °C, de manera especialmente preferente de 60 °C a 120 °C, eventualmente en presencia al menos de uno de los disolventes apróticos mencionados anteriormente para dar poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico. A este respecto se cumple una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 0,3 : 1 a 1,2 : 1, preferentemente de 0,4 : 1 a 1,1 : 1, de manera especialmente preferente de 0,5 : 1 a 1,05 : 1.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de manera no catalizada. Para la aceleración de la reacción de uretanización pueden usarse de manera conjunta eventualmente sin embargo también catalizadores habituales en la química de isocianato. Los catalizadores de uretanización adecuados son por ejemplo los compuestos descritos ya anteriormente como adecuados para la preparación de la composición A). Estos catalizadores pueden usarse también en el procedimiento de acuerdo con la invención de manera individual o en forma de mezclas discrecionales entre sí y se usan a este respecto, en caso de que se usen, en cantidades del 0,001 % al 1,0 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 0,5 % en peso, calculadas como cantidad total de catalizadores usados con respecto a la cantidad total de los componentes de reacción A) y B).

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se dispone la composición A) eventualmente bajo gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno, y eventualmente en presencia de un disolvente adecuado del tipo mencionado a una temperatura entre 20 y 100 °C. A continuación se añade un poliol B) o una mezcla de polioles B) eventualmente junto con otro disolvente en cualquier orden sucesivamente o en mezcla en la proporción en equivalentes indicada anteriormente y se ajusta la temperatura de reacción para la uretanización eventualmente mediante una medida adecuada (calentamiento o enfriamiento) hasta una temperatura de 40 °C a 160 °C. Con el uso conjunto de catalizadores pueden añadirse éstos a la composición A) y/o al componente poliol B) ya antes de inicio de la propia reacción. Sin embargo es también posible añadir los catalizadores a la mezcla de reacción en un momento discrecional durante la reacción de uretanización.

El desarrollo de la reacción puede seguirse en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante por ejemplo determinación titrimétrica del contenido en NCO o espectroscopía IR. A continuación de la reacción de uretanización, es decir tras completar la reacción de grupos isocianato y grupos hidroxilo, se obtienen como productos del procedimiento de acuerdo con la invención los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la invención son poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico, que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención representan aglutinantes valiosos para la preparación de materias primas de lacas, sellantes o adhesivos.

Otros objetos de la invención son el uso de los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención como componente de partida en la preparación de aglutinantes que pueden reticularse o de materias primas de lacas, sellantes o adhesivos, así como las materias primas de lacas, sellantes o adhesivos y aglutinantes que pueden reticularse que contienen los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención.

Los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención pueden usarse preferentemente como aglutinantes para la preparación de materias primas de lacas, sellantes o adhesivos o bien libre de disolventes, sin embargo pueden diluirse sin enturbiamiento en caso necesario también con disolventes habituales, por ejemplo los disolventes de laca mencionados anteriormente, inertes que van a usarse de manera conjunta eventualmente en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Mientras que los productos de procedimiento de acuerdo con la invención a base de alcoholes sencillos y/o polioles ramificados, en particular de poliesterpolioles y/o poliacrilatopolioles, son adecuados preferentemente para aplicaciones de laca clásicas, se usan aquéllos a base de polieterdioles lineales de alto peso molecular en particular para aplicaciones en el campo de sellantes o adhesivos.

Los productos de procedimiento de acuerdo con la invención, en cuya preparación se hizo reaccionar el componente poliol B) con una cantidad deficiente de grupos isocianato en particular en una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 0,3 : 1 a 0,7 : 1, preferentemente de 0,4 : 1 a 0,6 : 1, de manera especialmente preferente de 0,45 : 1 a 0,55 : 1, pueden servir como únicos aglutinantes, dado que presentan tanto estructuras de carbonato cíclico como también grupos hidroxilo que no han reaccionado y con ello al mismo tiempo dos grupos que pueden reaccionar entre sí.

- A los productos de procedimiento de acuerdo con la invención, en cuya preparación se hizo reaccionar el componente polioli B) con una cantidad deficiente más baja o incluso un ligero exceso de grupos isocianato, en particular en una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 0,7 : 1 a 1,2 : 1, preferentemente de 0,8 : 1 a 1,1 : 1, de manera especialmente preferente de 0,9 : 1 a 1,05 : 1, se añaden para la reticulación por regla general componentes de reacción con funcionalidad hidroxilo y/o amino adecuados, con los que pueden reaccionar con apertura de anillo de las estructuras de ciclocarbonato.
- Los componentes de reacción con funcionalidad hidroxilo adecuados para el curado de los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención son básicamente todos los compuestos mencionados ya anteriormente como componentes polioli B) adecuados para la preparación de estos poliuretanos.
- Los componentes de reacción con funcionalidad amino adecuados son por ejemplo aminas alifáticas y cicloalifáticas discretionales con al menos dos grupos amino unidos de manera primaria y/o secundaria, tales como por ejemplo 1,2-diaminoetano, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,5-diaminopentano, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, 1,6-diaminohexano, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,6-diamino-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diamino-2,4,4-trimetilhexano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 1,9-diaminononano, 2-metil-1,8-diaminooctano, 1,10-diaminododecano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1,2-diaminociclohexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 3(4)-aminometil-1-metilciclohexilamina, 1,3-diamino-2- y/o -4-metilciclohexano, isopropil-2,4- y/o 2,6-diaminociclohexano, 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano, 1,8-p-diaminomentano, bis(4-aminociclohexil)-metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis(4-amino-3,5-di-metilciclohexil)-metano, bis(4-amino-2,3,5-trimetilciclohexil)-metano, 1,1-bis(4-aminociclohexil)-propano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)-propano, 1,1-bis(4-aminociclohexil)-etano, 1,1-bis(4-aminociclohexil)-butano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)-butano, 1,1-bis(4-amino-3-metilciclohexil)-etano, 2,2-bis(4-amino-3-metilciclohexil)-propano, 1,1-bis(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-etano, 2,2-bis(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-propano, 2,2-bis(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-butano, 2,4-diaminodiolciclohexilmetano, 4-aminociclohexil-4-amino-3-metilciclohexil-metano, 4-amino-3,5-dimetilciclohexil-4-amino-3-metilciclohexilmetano y 2-(4-amino-ciclohexil)-2-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, m-xililendiamina, metiliminobispropilamina, iminobispropilamina, bis(6-aminoheptil)-amina, N,N-bis(3-aminopropil)-etilendiamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, bis(aminopropil)piperazina, aminoetilpiperazina, dietilentriamina, dipropilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, heptaetilenoctamina, o mezclas discretionales de tales poliaminas.
- Los componentes de reacción con funcionalidad amino adecuados para los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención son también polialquilenglicoles con funcionalidad amino, tales como por ejemplo 1,2-bis(aminoetoxi)-etano, 1,11-diamino-3,6,9-trioxaundecano, 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridecano y en particular los polialquilenglicoles con funcionalidad amino distribuidos comercialmente con los nombres comerciales Jeffamine® por la empresa Huntsman Corp., con pesos moleculares promediados en número M_n de hasta 5000 g/mol, preferentemente hasta 2000 g/mol, de manera especialmente preferente hasta 1000 g/mol.
- Eventualmente pueden usarse también diaminas alifáticas estéricamente impedidas con dos grupos amino unidos de manera secundaria como componente de reacción para los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención, tales como por ejemplo los productos de reacción conocidos por el documento EP-A 0 403 921 de diaminas alifáticas y/o cicloalifáticas con ésteres de ácido maleico o de ácido fumárico, el bisaducto que puede obtenerse de acuerdo con la enseñanza del documento EP-A 1 767 559 de acrilonitrilo en isoforondiamina o los productos de hidrogenación descritos por ejemplo en el documento DE-A 19 701 835 de diaminas alifáticas y/o cicloalifáticas y cetonas, tales como por ejemplo diisopropilcetona, de bases de Schiff accesibles.
- Otras poliaminas adecuadas como componente de reacción para los productos de procedimiento de acuerdo con la invención son además también las poli(amido)aminas, poli(imina)s y/o poli(vinil)aminas conocidas como componentes reticuladores para resinas epoxídicas.
- Como componente de reacción para los productos de procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados finalmente también aminoalcoholes, tales como por ejemplo 2-aminoetanol, los aminopropanoles y aminobutanoles isoméricos, 3-amino-1,2-propanodiol y 1,3- diamino-2-propanol.
- En la formulación de lacas, sellantes o adhesivos a partir de los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención se añaden los componentes de reacción con funcionalidad hidroxilo y/o amino mencionados o bien como compuestos individuales o en forma de mezclas discretionales entre sí, por regla general en cantidades tales que a cada estructura de ciclocarbonato le corresponden de 0,7 a 1,5, preferentemente de 0,8 a 1,2, de manera especialmente preferente de 0,9 a 1,1 grupos hidroxilo y/o amino.
- El curado de las lacas, sellantes o adhesivos preparados a partir de los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención puede realizarse por un amplio intervalo de temperatura, por ejemplo de -20 °C a 250 °C, preferentemente de 0 °C a 200 °C, de manera no catalizada o en presencia de catalizadores adecuados. Mientras que la reacción con componentes de reacción amínicos por regla general discurre de manera suficientemente rápida ya a bajas temperaturas y sin adición de catalizador, requiere el curado con componentes de

- reacción alcohólicos para una reticulación completa temperaturas más altas y con frecuencia el uso conjunto de catalizadores adecuados. Los catalizadores adecuados para el curado de los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención con componentes de reacción con funcionalidad hidroxilo y/o amino son por ejemplo los compuestos descritos ya anteriormente como adecuados para la preparación de los compuestos A) que contienen grupos isocianato y estructuras de carbonato cíclico. Otros compuestos igualmente adecuados como catalizadores son además de esto también los compuestos organometálicos mencionados en el documento EP-A 0 911 352 como catalizadores y carboxilatos metálicos, así como las bases descritas en el documento EP-A 0 983 231, cuyos ácidos conjugados presentan un pKa de 13 o más, en particular los hidróxidos, alcoholatos y/o N,N-bis(trimetilsilil)amidatos allí mencionados.
- 5
- 10 Estos catalizadores pueden usarse de manera individual o en forma de mezclas discretivas entre sí y se usan a este respecto, en caso de que se usen, en cantidades del 0,001 % al 3,0 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 1,0 % en peso, calculadas como cantidad total de catalizadores usados con respecto a la cantidad total de poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención y componentes de reacción alcohólicos y/o amínicos eventualmente usados de manera conjunta.
- 15 A los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención pueden añadirse en la formulación de lacas, sellantes o adhesivos también otros coadyuvantes y aditivos discretivos, tales como por ejemplo los estabilizadores UV, antioxidantes, agentes captadores de agua, aditivos deslizantes, desespumantes, agentes de nivelación, aditivos reológicos, agentes ignífugos, cargas y/o pigmentos habituales.
- 20 La aplicación de los revestimientos, sellantes o adhesivos formulados usando los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención puede realizarse según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo mediante pulverización, extensión, inmersión, inundación o con ayuda de rodillos o racletas en una o varias capas. Como base se tienen en consideración a este respecto sustratos discretivos, tal como por ejemplo metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles, materiales textiles, cuero y papel, que antes del revestimiento pueden dotarse eventualmente también de imprimaciones habituales.
- 25 **Ejemplos**
- La invención se explica en más detalle a continuación por medio de ejemplos.
- Todas las indicaciones de porcentaje se refieren al peso, en tanto que no se indique lo contrario.
- La determinación de los contenidos en NCO se realizó de manera titrimétrica según la norma DIN EN ISO 11909.
- 30 Los índices de OH se determinaron de manera titrimétrica según la norma DIN 53240-2: 2007-11, los índices de acidez según la norma DIN 3682. Los contenidos en OH indicados se calcularon a partir de los índices de OH determinados analíticamente.
- Los contenidos en monómeros residuales se midieron según la norma DIN EN ISO 10283 mediante cromatografía de gases con patrón interno.
- 35 Las proporciones de bisaducto (compuesto de dos moléculas de carbonato cíclico con funcionalidad hidroxilo y una molécula de diisocianato) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel conforme a la norma DIN 55672-1 (cromatografía de permeación en gel (CPG) - parte 1: tetrahidrofurano (THF) como eluyente), con la modificación de que se trabajó con un caudal de 0,6 ml/min en lugar de 1,0 ml/min. Las proporciones de bisaducto tomadas del cromatograma en % de superficie se equipararon de manera aproximada en cada caso con proporciones en % en peso y se indicaron como tales, con respecto a la cantidad total de mono- y bisaducto.
- 40 Todas las mediciones de viscosidad se realizaron con un reómetro Physica MCR 51 de la empresa Anton Paar Germany GmbH (DE) según la norma DIN EN ISO 3219.
- Los intervalos de punto fusión indicados se determinaron con ayuda de una placa caliente de Kofler de la empresa Wagner & Munz GmbH (DE).
- Compuestos de partida**
- 45 **Preparación de las composiciones A)**
- Composición A1)**
- 50 Se dispusieron 1680 g (10 mol) de hexametildiisocianato (HDI) a una temperatura de 100 °C bajo nitrógeno seco, en el intervalo de 30 minutos se mezclaron con 118 g (1 mol) de carbonato de glicerol y se agitaron durante otras 5 horas, hasta que se consiguió un contenido en NCO del 44,4 %, que corresponde a una uretanización completa. A continuación se separó el HDI monomérico que no había reaccionado a una temperatura de 140 °C y una presión de 0,01 kPa en el evaporador de capa fina. Se obtuvo un carbonato cíclico con funcionalidad isocianato transparente, prácticamente incoloro, que cristalizó lentamente a temperatura ambiente en el intervalo de una semana.

El producto presentaba los siguientes parámetros:

5	contenido en NCO:	14,1 %
	HDI monomérico:	0,19 %
	intervalo de punto de fusión:	28 - 30 °C
	proporción de bisaducto:	3,8 %

Composición A2)

10 Según el procedimiento descrito para la composición A1) se hicieron reaccionar 1776 g (8 mol) de isoforondiisocianato (IPDI) con 118 g (1 mol) de carbonato de glicerol. Tras conseguir un contenido en NCO del 33,3 %, que corresponde a una uretanización completa, se separó el IPDI monomérico que no había reaccionado a una temperatura de 160 °C y una presión de 0,02 kPa mediante destilación en capa fina y se obtuvo un carbonato cíclico con funcionalidad isocianato en forma de una resina sólida, transparente, coloreada débilmente de amarillo.

	contenido en NCO:	11,8 %
	IPDI monomérico:	0,21 %
	proporción de bisaducto:	4,5 %

Composición A3)

20 Según el procedimiento descrito para la composición A1) se hicieron reaccionar 2096 g (8 mol) de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (H₁₂-MDI) con 118 g (1 mol) de carbonato de glicerol. Tras conseguir un contenido en NCO del 28,5 %, que corresponde a una uretanización completa, se separó el H₁₂-MDI monomérico que no había reaccionado a una temperatura de 170 °C y una presión de 0,02 kPa mediante destilación en capa fina y se obtuvo un carbonato cíclico con funcionalidad isocianato en forma de una resina sólida, transparente, coloreada débilmente de amarillo.

	contenido en NCO:	10,3 %
	H ₁₂ -MDI monomérico:	0,28 %
	proporción de bisaducto:	4,6 %

Composición A4)

30 Según el procedimiento descrito para la composición A1) se hicieron reaccionar 1344 g (8 mol) de HDI con 160 g (1 mol) de carbonato de TMP. Tras conseguir un contenido en NCO del 41,9 %, que corresponde a una uretanización completa, se separó el HDI monomérico que no había reaccionado a una temperatura de 160 °C y una presión de 0,02 kPa mediante destilación en capa fina y se obtuvo un carbonato cíclico con funcionalidad isocianato transparente, casi incoloro con los siguientes parámetros:

	contenido en NCO:	12,1 %
	HDI monomérico:	0,17 %
	viscosidad (23 °C):	77000 mPas
	proporción de bisaducto:	5,1 %

Composición A5)

40 Según el procedimiento descrito para la composición A1) se hicieron reaccionar 672 g (4 mol) de HDI con 118 g (1 mol) de carbonato de glicerol. Tras conseguir un contenido en NCO del 37,2 %, que corresponde a una uretanización completa, se separó el HDI monomérico que no había reaccionado, tal como se describe en el ejemplo 1, mediante destilación en capa fina y se obtuvo un carbonato cíclico con funcionalidad isocianato transparente, prácticamente incoloro, que cristalizó lentamente a temperatura ambiente en el intervalo de una semana.

El producto presentaba los siguientes parámetros:

45	contenido en NCO:	13,4 %
	HDI monomérico:	0,11 %
	intervalo de punto de fusión:	27 - 30 °C
	proporción de bisaducto:	9,1 %

Composición A6) (comparación)

50 Según el procedimiento descrito para la composición A1) se hicieron reaccionar 504 g (3 mol) de HDI con 118 g (1 mol) de carbonato de glicerol. Tras conseguir un contenido en NCO del 33,8 %, que corresponde a una uretanización completa, se separó el HDI monomérico que no había reaccionado, tal como se describe en el ejemplo 1, mediante destilación en capa fina y se obtuvo un carbonato cíclico con funcionalidad isocianato transparente, prácticamente incoloro, que cristalizó parcialmente tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente.

El producto presentaba los siguientes parámetros:

contenido en NCO:	127 %
HDI monomérico:	0,19 %
proporción de bisaducto:	13,5 %

Poliol B

5 **Poliol B1)**

Poliacrilatopoliol disuelto al 70 % en acetato de butilo, preparado a partir del 33,0 % de metacrilato de hidroxietilo, el 24,3 % de acrilato de n-butilo, el 38,8 % de estireno, el 0,9 % de ácido acrílico y el 3,0 % de peróxido de di-terc-butilo.

10	índice de OH (contenido en OH)	98 mg de KOH/g (3,0 %)
	peso equivalente:	572 g/eq. de OH
	índice de acidez:	7,5 mg de KOH/g
	viscosidad (23 °C):	3.500 mPas

Poliol B2)

15 Poliesterpoliol libre de disolvente, preparado a partir del 11,9 % ácido adípico, el 33,7 % ácido isoftálico, el 10,7 % de trimetilolpropano, el 37,7 % de 1,6-hexanodiol y el 6,0 % de anhídrido ftálico.

20	índice de OH (contenido en OH)	143 mg de KOH/g (4,3 %)
	peso equivalente:	392 g/eq. de OH
	índice de acidez:	1 mg de KOH/g
	viscosidad (23 °C):	2.500 mPas (como solución al 80 % en acetato de butilo)

Poliol B3)

25 Poliesterpoliol disuelto al 75 % en disolvente nafta 100, preparado a partir del 19,2 % de ácido adípico, el 22,3 % de anhídrido maleico, el 4,6 % de trimetilolpropano, el 1,7 % de 1,2-propanodiol y el 40,2 % de neopentilglicol.

25	índice de OH (contenido en OH)	68 mg de KOH/g (2,0 %)
	peso equivalente:	825 g/eq. de OH
	índice de acidez:	3 mg de KOH/g
	viscosidad (23 °C):	3.700 mPas

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención y comparación)

30 Se diluyeron 297,9 g (1,0 eq.) de la composición A1) con 524,3 g de acetato de butilo, a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco se mezclaron con 565,6 g (1,0 eq.) del polioliol B1) y a continuación se agitaron durante 8 horas a 90 °C, hasta que ya no pudo detectarse isocianato mediante espectroscopía IR. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente estaba presente un poliuretano que contiene estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención en forma de una solución incolora.

35	contenido en sólidos:	50 %
	viscosidad (23 °C):	1.370 mPas
	peso equivalente:	1387,8 g/eq. de carbonato cíclico

40 Para la comparación se mezclaron 1680 g (10 mol) de hexametilendiisocianato (HDI) a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco en el intervalo de 20 minutos con 283 g (0,5 eq.) del polioliol B1). La temperatura se elevó a continuación hasta 100 °C y se agitó posteriormente la mezcla de reacción, hasta que se consiguió tras 2 horas un contenido en NCO del 41,7 %, que corresponde a una uretanización completa. El intento de separar el HDI monomérico en exceso que no había reaccionado junto con el acetato de butilo procedente del polioliol B1) mediante destilación en capa fina fracasó. A una temperatura de 140 °C y una presión de 0,01 kPa se formó en la superficie del evaporador una resina sólida, que no puede fluir.

45 La comparación muestra que a partir del polioliol B1) y HDI no puede prepararse ningún prepolímero con funcionalidad isocianato con bajo contenido en monómeros, que pudiera reaccionar con carbonato de glicerol para dar un poliuretano que contiene estructuras de carbonato cíclico de manera similar al obtenido de acuerdo con la invención.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

50 Se dispusieron 282 g (0,9 mol) de la composición A5) bajo nitrógeno seco en 215 g de 1,1,2,2-tetrametoxietano como disolvente a una temperatura de 80 °C, se mezclaron en el intervalo de 20 min en porciones con 40 g (0,3 mol) de trimetilolpropano (TMP) y se agitaron durante otras 4 horas hasta que desapareció completamente la banda de isocianato en el espectro IR. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente estaba presente un poliuretano que contiene estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención en forma de una solución incolora.

contenido en sólidos: 60 %
 viscosidad (23 °C): 5.220 mPas
 peso equivalente: 596,7 g/eq. de carbonato cíclico

Ejemplo 3 (comparación)

5 Se dispusieron 298 g (0,9 mol) de la composición A6) no de acuerdo con la invención bajo nitrógeno seco en 225 g de 1,1,2,2-tetrametoxietano como disolvente a una temperatura de 80 °C, se mezclaron en el intervalo de 20 min en porciones con 40 g (0,3 mol) de trimetilolpropano (TMP) y se agitaron durante otras 4 horas hasta que desapareció completamente la banda de isocianato en el espectro IR. La solución al 60 % existente de un poliuretano que lleva grupos ciclocarbonato de manera terminal se enturbió mucho directamente tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente y se formó en el intervalo de un día un depósito claro.

10 La comparación con el producto de reacción obtenido según el ejemplo 2) como solución transparente de la composición A5) de acuerdo con la invención con TMP muestra que la composición A6), que se preparó usando un exceso mínimo de grupos isocianato más bajo que el exceso mínimo de grupos isocianato de acuerdo con la invención, debido a una proporción demasiado alta de bisaducto no es estable frente a la cristalización y por consiguiente no es adecuada para la preparación de poliuretanos que llevan grupos ciclocarbonato.

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

20 Se diluyeron 355,9 g (1,0 eq.) de la composición A2) con 582,3 g de acetato de butilo, a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco se mezclaron con 565,6 g (1,0 eq.) del poliol B1) y a continuación se agitaron durante 20 horas a 100 °C, hasta que ya no pudo detectarse isocianato mediante espectroscopía IR. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente estaba presente un poliuretano que contiene estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención en forma de una solución prácticamente incolora.

contenido en sólidos: 50 %
 viscosidad (23 °C): 1.510 mPas
 peso equivalente: 1503,8 g/eq. de carbonato cíclico

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

25 Se diluyeron 355,9 g (1,0 eq.) de la composición A2) con 651,8 g de acetato de butilo, a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco se mezclaron con 493,3 g (1,0 eq.) de una solución al 80 % del poliol B2) en acetato de butilo y a continuación se agitaron durante 20 horas a 100 °C, hasta que ya no pudo detectarse isocianato mediante espectroscopía IR. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente estaba presente un poliuretano que contiene estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención en forma de una solución prácticamente incolora.

contenido en sólidos: 50 %
 viscosidad (23 °C): 1.490 mPas
 peso equivalente: 1501,0 g/eq. de carbonato cíclico

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

35 Se diluyeron 297,9 g (1,0 eq.) de la composición A1) con 722,2 g de disolvente nafta 100, a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco se mezclaron con 848,5 g (1,0 eq.) del poliol B3) y a continuación se agitaron durante 8 horas a 90 °C, hasta que ya no pudo detectarse isocianato mediante espectroscopía IR. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente estaba presente un poliuretano que contiene estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención en forma de una solución prácticamente incolora.

40

 contenido en sólidos: 50 %
 viscosidad (23 °C): 1.860 mPas
 peso equivalente: 1868,6 g/eq. de carbonato cíclico

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención)

45 Se diluyeron 355,9 g (1,0 eq.) de la composición A2) con 780,2 g de disolvente nafta 100, a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco se mezclaron con 848,5 g (1,0 eq.) del poliol B3) y a continuación se agitaron durante 20 horas a 100 °C, hasta que ya no pudo detectarse isocianato mediante espectroscopía IR. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente estaba presente un poliuretano que contiene estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención en forma de una solución prácticamente incolora.

50

 contenido en sólidos: 50 %
 viscosidad (23 °C): 1.980 mPas
 peso equivalente: 1984,6 g/eq. de carbonato cíclico

Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención)

5 Se diluyeron 407,8 g (1,0 eq.) de la composición A3 con 634,2 g de acetato de butilo, a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco se mezclaron con 565,6 g (1,0 eq.) del polioliol B1) y a continuación se agitaron durante 20 horas a 100 °C, hasta que ya no pudo detectarse isocianato mediante espectroscopía IR. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente estaba presente un poliuretano que contiene estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención en forma de una solución ligeramente coloreada de amarillo.

contenido en sólidos: 50 %
 viscosidad (23 °C): 2.540 mPas
 peso equivalente: 1607,6 g/eq. de carbonato cíclico

Ejemplo 9 (de acuerdo con la invención)

10 Se diluyeron 347,1 g (1,0 eq.) de la composición A4 con 573,5 g de acetato de butilo, a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco se mezclaron con 565,6 g (1,0 eq.) del polioliol B1) y a continuación se agitaron durante 8 horas a 90 °C, hasta que ya no pudo detectarse isocianato mediante espectroscopía IR. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente estaba presente un poliuretano que contiene estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la invención en forma de una solución incolora.

15 contenido en sólidos: 50 %
 viscosidad (23 °C): 1.420 mPas
 peso equivalente: 1486,2 g/eq. de carbonato cíclico

Ejemplo 10 (de acuerdo con la invención, autorreticulador)

20 Se diluyeron 149,0 g (0,5 eq.) de la composición A1 con 193,7 g de acetato de butilo, a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco se mezclaron con 565,6 g (1,0 eq.) del polioliol B1) y a continuación se agitaron durante 8 horas a 90 °C, hasta que ya no pudo detectarse isocianato mediante espectroscopía IR. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente estaba presente un poliuretano que contiene estructuras de carbonato cíclico y al mismo tiempo con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención en forma de una solución incolora.

25 contenido en sólidos: 60 %
 viscosidad (23 °C): 2.370 mPas
 peso equivalente: 1816,6 g/eq. de carbonato cíclico
 peso equivalente: 1816,6 g/eq. de OH

Ejemplo 11 - 16 (uso, de acuerdo con la invención)

30 A partir de los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico 1), 4), 5) y 7) de acuerdo con la invención se formularon lacas usando conjuntamente los componentes de reacción con funcionalidad amino expuestos en la tabla 1 y en cada caso se ajustaron hasta obtener un contenido en sólidos del 50 %. Las lacas se aplicaron en un espesor de capa de película en húmedo de aproximadamente 100 µm sobre placas de vidrio y tras aireación durante 15 minutos a temperatura ambiente se secaron durante 30 min a 70 °C o 120 °C. Se obtuvieron en todos los casos películas de laca transparentes brillantes. La siguiente tabla 1 muestra las composiciones de las formulaciones de laca (en cada caso partes en peso) así como propiedades de los revestimientos obtenidos.

35

Tabla 1

Ejemplo	11	12	13	14	15	16
poliuretano del ejemplo 1	82,6	-	-	-	-	-
poliuretano del ejemplo 4	-	83,6	-	-	-	-
poliuretano del ejemplo 5	-	-	83,6	88,8	-	-
poliuretano del ejemplo 7	-	-	-	-	87,2	91,2
Jeffamin [®] T 403 [1]	8,7	8,2	8,2	-	6,4	4,4
tetraetilenpentamina [2]	-	-	-	5,6	-	-
acetato de butilo	8,7	8,2	8,2	5,6	-	-
disolvente nafta 100	-	-	-	-	6,4	4,4
temperatura de reticulación (°C)	120	120	120	70	70	120

(continuación)

Ejemplo	11	12	13	14	15	16
óptica de película	conforme	conforme	conforme	conforme	conforme	conforme
espesor de capa (μm)	50	45	45	50	50	45
dureza de péndulo (s) tras 24/48 h [3]	47/48	114/129	116/131	112/193	87/100	166/209
estabilidad frente a acetona [4]	1	1-2	2-3	1	2	1-2
[1] polieteramina trifuncional (Huntsman Corp., Zaventem, Bélgica), peso equivalente: 146,7 g/eq. de amina [2] peso equivalente: 94,7 g/eq. de amina (con respecto a grupos amino unidos de manera primaria) [3] dureza de péndulo según König (norma DIN 53157) [4] estabilidad de la película de laca curada frente a acetona tras un tiempo de acción de 1 min. Evaluación: 0 - 5 (0= película de laca no modificada; 1 = modificación visible; 2 = ablandamiento notable; 3 = ablandamiento fuerte; 4 = se ablanda hasta la base; 5 = completamente destrozada sin acción extraña)						

Ejemplo 17 (uso, autorreticulador)

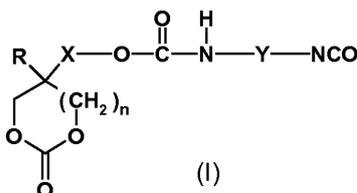
- 5 Se mezclaron 100 partes en peso del poliuretano que contiene estructuras de carbonato cíclico y al mismo tiempo grupos hidroxilo de acuerdo con la invención del ejemplo 10) con 0,5 partes en peso de laurinato de sodio como catalizador, mediante adición de 20 partes en peso de acetato de butilo se ajustó hasta obtener un contenido en sólidos del 50 % y a continuación se aplicó en un espesor de capa de película en húmedo de aproximadamente 100 μm sobre una placa de vidrio. Tras aireación durante 15 minutos a temperatura ambiente se secó al horno la laca durante 30 min a 160 °C. Se obtuvo una película de laca transparente brillante. La dureza del péndulo ascendía tras 10 24 h a 66 s, la estabilidad frente a acetona se encontraba en 1 - 2 (evaluación tal como se define en la tabla 1, anotación [4]).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico, mediante reacción de al menos

A) una composición que contiene

- 5 a) uno o varios compuestos de fórmula general (I) que contienen grupos isocianato y estructuras de carbonato cíclico



y

- 10 b) ≤ 1 % en peso, con respecto a la masa total de la composición A), de uno o varios diisocianatos monoméricos con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática de fórmula general (II),



en la que

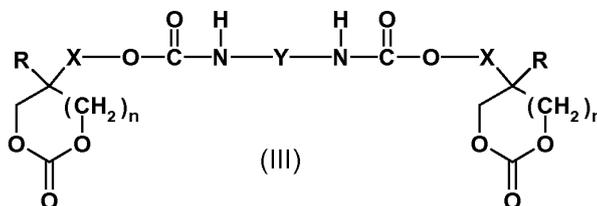
- 15 R representa hidrógeno o un resto alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 7 átomos de carbono,
 X representa un resto orgánico lineal o ramificado con 1 a 36 átomos de carbono, que puede contener dado el caso grupos éter, éster y/o carbonato,
 n representa 0 o 1 e
 20 Y representa un resto alifático o cicloalifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido con 6 a 18 átomos de carbono,

con

B) un poliol al menos difuncional con un peso molecular promediado en número M_n de 62 a 22000 g/mol, preferentemente de 90 a 12000 g/mol

- 25 con cumplimiento de una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 0,3 : 1 a 1,2 : 1.

2. Procedimiento para la preparación de poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la composición A) contiene adicionalmente compuestos (c) de fórmula general (III)



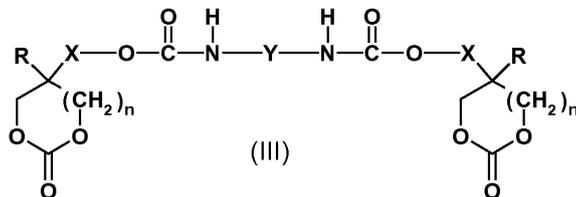
- 30 en una cantidad del 0,5 % al 12 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 10 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes a) y c),
 en la que

- 35 R representa hidrógeno o un resto alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 7 átomos de carbono,
 X representa un resto orgánico lineal o ramificado con 1 a 36 átomos de carbono, que puede contener dado el caso grupos éter, éster y/o carbonato,
 n representa 0 o 1 e
 Y representa un resto alifático o cicloalifático, lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido con 6 a 18 átomos de carbono.

- 40 3. Procedimiento para la preparación de poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con

la reivindicación 1, **caracterizado porque** la composición A) contiene

- a) ≥ 88 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso de compuestos de fórmula general (I),
 b) ≤ 1 % en peso de uno o varios diisocianatos monoméricos con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática de fórmula general (II) y
 c) ≤ 12 % en peso, preferentemente ≤ 10 % en peso de compuestos de fórmula general (III)



refiriéndose la proporción de a) y c) en cada caso a la masa total de los compuestos a) y c), refiriéndose la proporción de b) a la masa total de la composición A), y en la que

- 10 R representa hidrógeno o un resto alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 7 átomos de carbono,
 X representa un resto orgánico lineal o ramificado con 1 a 36 átomos de carbono, que puede contener dado el caso grupos éter, éster y/o carbonato,
 n representa 0 o 1 e
 15 Y representa un resto alifático o cicloalifático, lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido con 6 a 18 átomos de carbono.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** para las fórmulas (I) y (II) de los componentes a) y b) o para las fórmulas (I), (II) y (III) de los componentes a), b) y c) se aplica que

Y representa un resto alifático o cicloalifático, lineal o ramificado con 6 a 13 átomos de carbono.

- 20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** para la fórmula (I) del componente a) o las fórmulas (I) y (III) de los componentes a) y c) se aplica que

R representa hidrógeno o un resto alifático, lineal saturado con 1 o 2 átomos de carbono,
 X representa un resto orgánico, lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono, que puede contener dado el caso grupos éter, éster y/o carbonato y
 25 n representa 0 o 1.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** para la fórmula (I) del componente a) o las fórmulas (I) y (III) de los componentes a) y c) se aplica que

R representa hidrógeno o un resto alifático, lineal saturado con 1 o 2 átomos de carbono,
 X representa un grupo metileno (-CH₂-) y
 30 n representa 0 o 1.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el componente polioli B) presenta una funcionalidad promedio de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como componente B) se usan alcoholes polihidroxilados, eteralcoholes o esteralcoholes y/o polioles poliméricos, presentando los polioles poliméricos un peso molecular promediado en número M_n de 200 a 22000 g/mol, preferentemente de 250 a 18000 g/mol.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** como componente B) se usan alcoholes polihidroxilados y/o eteralcoholes o esteralcoholes que contienen de 2 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono.

- 40 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** como componente B) se usan polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles y/o poliacrilatopolioles.

11. Poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico, que pueden obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.

- 45 12. Uso de los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la reivindicación 11 como componente de partida en la preparación de aglutinantes que pueden reticularse.

13. Uso de los poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la reivindicación 11 como

componente de partida en la preparación de materias primas de lacas, sellantes o adhesivos que pueden reticularse.

14. Aglutinantes que pueden reticularse que contienen poliuretanos que contienen estructuras de carbonato cíclico de acuerdo con la reivindicación 11.