

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 619**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2006** **E 06000271 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017** **EP 1683818**

54 Título: **Formación de uretdiona en disolución**

30 Prioridad:

21.01.2005 DE 102005002867

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

20.07.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51368 LEVERKUSEN, DE**

72 Inventor/es:

**RICHTER, FRANK, DR.;
LAAS, HANS-JOSEF, DR.;
HALPAAP, REINHARD, DR. y
HECKING, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 625 619 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

Formación de uretdiona en disolución

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliisocianatos con alto contenido en grupos uretdiona mediante oligomerización de isocianato catalizada con fosfina en presencia de carbonatos o nitrilos orgánicos.

Los isocianatos alifáticos que presentan grupos uretdiona son materias primas valiosas, entre otras cosas, para la preparación de recubrimientos de poliuretano. Los productos a base de, dado el caso, diisocianatos ramificados, lineales-alifáticos, se caracterizan por una viscosidad especialmente baja. Los productos a base de diisocianatos cicloalifáticos son, por regla general, sustancias de altamente viscosas a sólidas, que pueden emplearse como reticulantes libres de separador, bloqueados internamente, en sistemas de recubrimiento. Se facilita un resumen en J. Prakt. Chem./Chem. Ztg. 1994, 336, 185-200.

Las tris(dialquilamino)fosfinas (documento DE-A 3 030 513) dado el caso, en relación con cocatalizadores (documento DE-A 3 437 635), presentan una selectividad adecuada para la formación de grupos uretdiona (selectividad de uretdiona). A su empleabilidad técnica se opone, no obstante, el grave defecto del alto potencial cancerígeno de sus óxidos de fósforo, por ejemplo triamida de ácido hexametilfosfórico.

El documento DE-A 3 739 549 divulga la dimerización de NCO catalítica con 4-dialquilaminopiridinas, tales como por ejemplo 4-dimetilaminopiridina (DMAP), transcurriendo de manera selectiva la formación de uretdiona, no obstante, solo en el caso de isocianatos cicloalifáticos especiales tales como isoforondiisocianato (IPDI). Los isocianatos alifáticos lineales, tales como hexametilendiisocianato (HDI) así como isocianatos alifáticos lineales, ramificados tales como trimetilhexandiisocianato (TMDI) y metilpentandiisocianato (MPDI) proporcionan con DMAP y compuestos relacionados, principalmente, productos de reacción heterogéneos, de color intenso.

El documento DE-A 1 670 720 divulga la preparación de poliisocianatos alifáticos que presentan grupos uretdiona, empleándose como catalizadores fosfinas terciarias con al menos un sustituyente alifático así como trifluoruro de boro y sus aductos. La selectividad de uretdiona es, en este sentido, dependiente de la temperatura, formándose siempre cantidades considerables de trímeros de isocianato que aumentan la viscosidad (isocianuratos e iminooxadiazindionas) y, en particular a temperaturas $> 80^{\circ}\text{C}$, también otros productos secundarios indeseados tales como carbodiimidas o uretoniminas.

Una solución para aumentar la selectividad de uretdiona y reducir la formación de productos secundarios, es el uso de fosfinas especiales, fosfinas de alto nivel estérico con grupos cicloalquilo unidos a P (documento EP-A 1 422 223, solicitud de patente alemana no publicada previamente DE 10354544).

El hecho de mejorar, en el caso del catalizador de fosfina dado, la selectividad de uretdiona mediante la adición de aditivos o disolventes, se examinó ya en el marco del documento JP 11228524. Por consiguiente, para la preparación de poliisocianatos ricos en grupos uretdiona, bajo la acción de catalizadores de fosfina, serán adecuados disolventes no aromáticos con un parámetro de solubilidad según Hildebrand superior a $7 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. Sin embargo, tal como pudo mostrarse en el marco de los ejemplos de realización de la presente solicitud, este no es sin embargo siempre de manera fiable el caso (véase cloroformo; parámetro de Hildebrand $9,3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ frente a N-metilpirrolidona, NMP; parámetro de Hildebrand $11,3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$). El experto no puede extraer, en consecuencia ninguna enseñanza general del documento JP 11228524 de cuáles disolventes son adecuados de manera fiable para aumentar la selectividad de uretdiona y disminuir la formación de productos secundarios y cuáles no.

Además, en numerosos documentos se divulga en general llevar a cabo oligomerizaciones de isocianato en presencia de disolventes sin, sin embargo, mencionar compuestos individuales y/o ocuparse específicamente de forma exacta de aquellos que llevaban a una mejora de la selectividad de uretdiona y una disminución de la formación de productos secundarios.

Se descubrió entonces que el uso combinado de fosfinas y carbonatos orgánicos y/o nitrilos orgánicos como sistema de catalizador repercute de manera especialmente ventajosa sobre la selectividad en la formación de uretdiona.

Por lo tanto, es objeto de la invención el uso de carbonatos orgánicos y/o nitrilos orgánicos en la oligomerización catalizada con fosfina de mono- y/o poliisocianatos para dar uretdionas, para conseguir un aumento de selectividad en la oligomerización.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, en el que se oligomerizan poliisocianatos en presencia de un sistema de catalizador que contiene

A) fosfinas y

B) carbonatos orgánicos y/o nitrilos orgánicos.

Como poliisocianatos pueden emplearse todos los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos en sí conocidos por el experto con una funcionalidad NCO preferentemente ≥ 2 , no siendo importante si estos se

produjeron por medio de fosgeno o según procedimientos libres de fosgeno. En caso deseado, pueden usarse conjuntamente también pequeñas cantidades de monoisocianatos, no prefiriéndose esto, no obstante.

Preferentemente se emplean poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos individualmente o en cualquier mezcla entre sí.

5 Por ejemplo, son adecuados los pentandiisocianatos, hexandiisocianatos, heptandiisocianatos, octandiisocianatos, nonandiisocianatos, decandiisocianatos, undecandiisocianatos y dodecandiisocianatos isoméricos así como isofoforandiisocianato (IPDI), bis(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI), bis(isocianatometil)benceno (xililendiisocianato, XDI) y bis(2-isocianatoprop-2-il)benceno (tetrametilxililendiisocianato, TMXDI).

10 De manera especialmente preferente se emplean como poliisocianatos hexametilendiisocianato (HDI), metilpentandiisocianato (MPDI), trimetilhexandiisocianato (TMDI), bis(isocianatometil)ciclohexano (H₆XDI) así como norbornandiisocianato (NBDI) individualmente o en cualquier mezcla entre sí.

Naturalmente, pueden emplearse como poliisocianatos en el procedimiento de acuerdo con la invención también los productos secundarios NCO-funcionales, de mayor peso molecular, a base de los polisocianatos mencionados anteriormente con estructura de isocianurato, uretdiona, iminooxadiazintriona, uretano, alofanato y/o biuret.

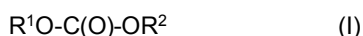
15 Como fosfinas se emplean fosfinas terciarias con grupos alquilo y/o arilo como sustituyentes, pudiendo estar estas opcionalmente también sustituidas.

Ejemplos de fosfinas terciarias que van a emplearse preferentemente son aquellas con tres sustituyentes alquilo tales como por ejemplo: trimetilfosfina, trietilfosfina, tripropilfosfina, tributilfosfina, ciclopentildimetilfosfina, pentil-dimetilfosfina, ciclopentil-dietilfosfina, pentil-dietilfosfina, ciclopentil-di-propilfosfina, pentil-di-propilfosfina, ciclopentil-dibutilfosfina, pentil-dibutilfosfina, ciclopentil-dihexilfosfina, pentil-dihexilfosfina, dicitropentilmetilfosfina, dipentil-metilfosfina, dicitropentil-etilfosfina, dipentil-etilfosfina, dicitropentil-propilfosfina, dipentil-propilfosfina, dicitropentil-butilfosfina, dipentil-butilfosfina, dicitropentil-pentilfosfina, dicitropentil-hexilfosfina, dipentilhexilfosfina, dicitropentil-octilfosfina, dipentil-octilfosfina, tricitropentilfosfina, tripentilfosfina, ciclohexil-dimetilfosfina, hexil-dimetilfosfina, ciclohexil-dietilfosfina, hexil-dietilfosfina, ciclohexil-dipropilfosfina, hexil-dipropilfosfina, ciclohexil-dibutilfosfina, hexil-dibutilfosfina, ciclohexil-dihexilfosfina, ciclohexil-dioctilfosfina, dicitrohexil-metilfosfina, dihexil-metilfosfina, dicitrohexil-etilfosfina, dihexil-etilfosfina, dicitrohexil-propilfosfina, dihexil-propilfosfina, dicitrohexilbutilfosfina, dihexil-butilfosfina, dicitrohexil-hexilfosfina, dicitrohexil-octilfosfina, triciclohexilfosfina, trihexilfosfina, trioctilfosfina, norbornil-dimetilfosfina, norbornil-dietilfosfina, norbornil-di-n-propilfosfina, norbornil-di-isopropilfosfina, norbornil-dibutilfosfina, norbornil-dihexilfosfina, norbornil-dioctilfosfina, dinorbornilmetilfosfina, dinorbornil-etilfosfina, dinorbornil-n-propilfosfina, dinorbornil-isopropilfosfina, dinorbornil-butilfosfina, dinorbornil-hexilfosfina, dinorbornil-octilfosfina, trinorbornilfosfina, dimetil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, dietil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, di-n-propil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, di-iso-propil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, dibutil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, dihexil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, dioctil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, metil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, etil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, propil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, butil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, hexil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, octil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfina, dimetil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina, dietil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina, dipropil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina, dibutil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina, dihexil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina, dioctil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina, metil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina, etil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina, propil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina, butil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina, hexil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina así como octil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfina.

45 Estas pueden usarse como catalizador para la formación de uretdiona individualmente, en cualquier mezcla entre sí o en mezclas con otras alquil-, aralquil- y/o arilfosfinas primarias, secundarias y/o terciarias.

La cantidad del catalizador que va a emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención depende en primer lugar de la velocidad de reacción pretendida y asciende a del 0,01 al 5 % en moles, con respecto a la suma de las cantidades de sustancia del isocianato empleado y del catalizador. Preferentemente se emplea del 0,05 al 3 % en moles de catalizador.

50 Los carbonatos orgánicos empleados en B) corresponden a la fórmula general (I)



en la que R¹ y R² son independientemente entre sí restos C₁ - C₂₀ iguales o distintos, que son lineales, ramificados o forman partes de sistemas de anillo cíclicos y opcionalmente contienen heteroátomos.

55 Ejemplos de tales carbonatos son carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de dioctilo, carbonato de difenilo, carbonato de dialilo, carbonato de ditolilo, carbonato de butil-fenilo, 1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de etileno), 4-metil-1,3-dioxolan-

2-ona (carbonato de propileno), 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de butileno), 4-propil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-vinil-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxan-2-ona (carbonato de trimetileno), 5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona (carbonato de neopentileno), 4-metoximetil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-etoximetil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-acetoximetil-1,3-dioxolan-2-ona, bis(carbonato) de eritritol y éster dimetílico de ácido 2,5-dioxahexanoico.

5 Preferentemente se emplean como carbonatos orgánicos aquellos con estructura cíclica tales como 1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de etileno), 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de propileno), 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de butileno) o carbonatos de glicerol, en los que se sustituyó el hidrógeno unido a O del grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ - exocíclico por sustituyentes no reactivos con NCO tales como por ejemplo, dado el caso, grupos alquilo, acilo, arilo o aralquilo sustituidos.

10 Los nitrilos orgánicos empleados de acuerdo con la invención en B) corresponden a la fórmula general (I)



en la que R presenta restos $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ lineales, ramificados o cíclicos, opcionalmente que contienen heteroátomos, dado el caso sustituidos (en particular con grupos nitrilo adicionales).

15 Ejemplos de tales nitrilos son acetonitrilo y derivados sustituidos, por ejemplo difenilacetónitrilo o fluorofenilacetónitrilo (todos isómeros), acrilonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valerónitrilo, hexanonitrilo, heptanonitrilo, octanonitrilo, malon(di)nitrilo, glutaronitrilo, succinonitrilo, adiponitrilo, todos los tris(ciano)hexanos isoméricos, benzonitrilo, cianuro de bencilo, benzodinitrilos (todos los isómeros), benzotrintrilos (todos los isómeros), ésteres de ácido cianoacético tales como cianoacetato de metilo, cianoacetato de etilo, etc., cianoacetamidas N,N-disustituidas tales como N,N-dimetil-2-cianoacetamida o cianhidrinas O-sustituidas tales como 3-metoxipropionitrilo.

20 Nitrilos preferidos son acetonitrilo, adiponitrilo, succinonitrilo y 1,3,5-tris(ciano)hexano.

La cantidad del componente B) que va a emplearse de acuerdo con la invención puede variar en amplios límites, empleándose industrialmente de manera ventajosa tan poco como sea posible del mismo, dado que rebaja el rendimiento espacio-tiempo de uretdiona-poliisocianato.

25 No obstante, en el caso de los nitrilos se produce con frecuencia una aceleración considerable de la reacción, de modo que puede incluso sobrecompensarse la desventaja mencionada anteriormente de la disminución del rendimiento espacio-tiempo de estos aditivos.

Preferentemente se emplea del 2 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 30 % en peso de aditivo o componente B), con respecto a la cantidad de isocianato que va a oligomerizarse.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo, en función de la presión seleccionada y del punto de ebullición de los compuestos del componente B), en el intervalo de temperatura de 0°C a 150°C , preferentemente de 0°C a 80°C , de manera especialmente preferente de 0°C a 60°C , de manera muy especialmente preferente de 0°C a 40°C .

35 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza de modo que la conversión de los grupos NCO asciende a del 5 al 90 % en moles, preferentemente del 10 al 60 % en moles, de manera muy especialmente preferente del 10 al 50 % en moles.

40 Normalmente, tras alcanzar el grado de conversión deseado, se interrumpe la reacción. Para ello son adecuados en principio todos los venenos de catalizador descritos anteriormente (documentos DE-A 1670667, 1670720, 1934763, 1954093, 3437635, US 4614785) tales como agentes de alquilación (por ejemplo dimetilsulfato, éster metílico de ácido toluenosulfónico), peróxidos orgánicos o inorgánicos, cloruros de ácido así como azufre, que se hacen reaccionar con el catalizador dado el caso con aumento de temperatura (variante A).

Tras la desactivación de la mezcla de reacción según la variante A, puede separarse el monómero sin reaccionar, el catalizador desactivado y/o el aditivo usado conjuntamente del componente B).

45 El procedimiento puede llevarse a cabo, en cambio, también sin desactivación química del catalizador. Para ello, tras alcanzar la conversión deseada del catalizador activo a partir de la mezcla de reacción se separa para impedir una reacción adicional (variante B).

Al mismo tiempo que o también después de la separación del catalizador, puede separarse el monómero residual sin reaccionar y/o aditivo de la mezcla de reacción tratada según la variante B.

50 En el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden usarse para la separación de monómeros sin reaccionar, del catalizador y/o de los aditivos usados conjuntamente así como opcionalmente de otros constituyentes de la mezcla de reacción, todas las técnicas de separación conocidas tales como por ejemplo destilación, extracción o cristalización/filtración. Se prefiere la destilación, dado el caso en la forma de realización especial de la destilación en capa fina. Naturalmente, pueden emplearse también combinaciones de dos o más de estas técnicas.

Preferentemente, para interrumpir la reacción según la variante B, se retira por destilación el catalizador, retirándose conjuntamente al mismo tiempo dado el caso monómero sin reaccionar y/o el carbonato y/o nitrilo usado conjuntamente.

5 De manera especialmente, con el procesamiento de una reacción interrumpida según la variante A o B, se retira por destilación el monómero residual contenido y/o el aditivo usado conjuntamente.

10 Si el poliisocianato producido de acuerdo con la invención contiene aún monómero libre, sin reaccionar, tal como es de interés por ejemplo para el reprocesamiento para dar productos bloqueados con NCO o endurecedores de poliuretadiona libres de o pobres en NCO por ejemplo para el campo de las lacas en polvo, entonces, después de interrumpirse la reacción (variantes A y B), puede prescindirse de la separación de monómeros y/o de la separación del carbonato y/o del nitrilo usado conjuntamente.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención es irrelevante si el procedimiento se lleva a cabo total o parcialmente de manera discontinua o continua.

15 Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención, en un instante cualquiera, pueden añadirse aditivos y estabilizadores habituales en la química de los poliisocianatos. Ejemplos son antioxidantes, tales como por ejemplo fenoles con impedimento estérico (2,6-di-terc-butilfenol, 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol), agentes fotoprotectores, tales como por ejemplo HALS-aminas, triazoles, etc., ácidos débiles o catalizadores para la reacción de NCO-OH tal como por ejemplo dilaurato de dibutilestano (DBTL).

20 Además, puede ser útil añadir, a un producto procesado según la variante B, pequeñas cantidades de un veneno de catalizador que va a usarse en la variante A, para aumentar la estabilidad de redisección y suprimir la tendencia a la formación de productos secundarios, a la coloración o a la reacción adicional de los grupos NCO libres entre sí, por ejemplo durante el almacenamiento del producto.

25 Los productos preparados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención a base de, dado el caso, di- o poliisocianatos ramificados, alifáticos lineales, que no presentan ningún constituyente de cicloalquilo, son de color claro y tienen una viscosidad < 1000 mPas/23°C. Si se emplean di- o poliisocianatos cicloalifáticos y/o aralifáticos, se obtienen resinas de altamente viscosas a sólidas (viscosidad > 10000 mPas/23°C).

En la forma pobre en monómero, es decir, tras la separación de monómero sin reaccionar, los productos de acuerdo con la invención presentan un contenido en NCO < 27 % en peso, preferentemente < 25 % en peso.

30 Los poliisocianatos preparados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención sirven como materiales de partida para la preparación de, por ejemplo, cuerpos moldeados (dado el caso espumados), lacas, agentes de recubrimiento, adhesivos o agregados, pudiendo estar también, dado el caso, bloqueados, los grupos NCO libres contenidos no uretdionizados.

35 Para el bloqueo de los grupos NCO libres, no uretdionizados, son adecuados todos los métodos conocidos por el experto. Como agentes de bloqueo pueden usarse en particular fenoles (por ejemplo fenol, nonilfenol, cresol), oximas (por ejemplo butanonoxima, ciclohexanonoxima), lactamas (por ejemplo ε-caprolactama), aminas secundarias (por ejemplo diisopropilamina), pirazoles (por ejemplo dimetilpirazol), imidazoles, triazoles o éster de ácido malónico y acético.

40 Los poliisocianatos que presentan grupos uretdiona, en su mayor parte libres de productos secundarios, preparados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden emplearse en particular para la preparación de lacas de poliuretano mono- y bicomponente dado el caso en mezclas con otros di- o poliisocianatos del estado de la técnica, tales como di- o poliisocianatos que contienen grupos biuret, uretano, alofanato, isocianurato, así como iminooxadiazindiona. Así mismo, pueden emplearse para reducir la viscosidad de resinas de poliisocianato de mayor viscosidad.

45 Para la reacción de los poliisocianatos preparados de acuerdo con la invención para dar el poliuretano, pueden emplearse todos los compuestos con al menos dos funcionalidades reactivas con isocianato individualmente o en cualquier mezcla entre sí (aglutinante reactivo con isocianato).

Se prefiere el uso de uno o varios aglutinantes reactivos con isocianato, en sí conocidos en la química del poliuretano, tales como compuestos de polihidroxi o poliaminas. Como compuestos de polihidroxi se emplean de manera especialmente preferente poliéster-, polieter-, poliacrilato- y/o ácido policarboxílico-poliol, dado el caso también con la adición de alcoholes polihidroxilados de bajo peso molecular.

50 La relación de equivalentes entre grupos isocianato no uretdionizados que, dado el caso, también pueden estar bloqueados, y la funcionalidad reactiva con isocianato del aglutinante reactivo con isocianato, tal como por ejemplo OH-, NH- o COOH, se encuentra de 0,8 a 3, preferentemente de 0,8 a 2.

Es posible el uso de un exceso de aglutinante reactivo con isocianato, dado que la escisión del anillo de uretdiona, dado el caso, a temperatura elevada y/o con adición de catalizador lleva a la liberación de grupos NCO adicionales

que pueden reaccionar con el exceso de funcionalidades reactivas con isocianato. De esta manera se eleva la densidad de red del polímero formado y se influye de manera ventajosa en sus propiedades.

5 Para la aceleración de la reacción de reticulación de los poliisocianatos preparados de acuerdo con la invención con el aglutinante reactivo con isocianato, pueden usarse todos los catalizadores conocidos de la química del poliuretano. A modo de ejemplo pueden usarse sales de metal tales como dilaurato de dibutilestano IV, bis(2-etilhexanoato) de estaño II, tris(2-etilhexanoato) de bismuto III, bis(2-etilhexanoato) de zinc II o cloruro de zinc así como aminas terciarias tales como 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano, trietilamina o bencildimetilamina.

10 Durante la formulación, se mezclan y homogeneizan el poliisocianato preparado de acuerdo con la invención, dado el caso bloqueado, el aglutinante reactivo con isocianato, catalizador(es) y dado el caso los aditivos habituales tales como pigmentos, materiales de relleno, aditivos, agentes de nivelación, antiespumantes y/o agentes de mateado entre sí en una unidad de mezclado habitual, tal como, por ejemplo, un molino de arena, dado el caso con el uso de disolventes.

15 Como disolventes son adecuados todos los disolventes para lacas habituales en sí conocidos, tales como, por ejemplo, acetato de etilo y de butilo, etilen- o propilenglicolmono-metil-, -etil- o -propil éter acetato, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, nafta disolvente, N-metilpirrolidona, etc.

Los agentes de recubrimiento pueden aplicarse en disolución o a partir de la masa fundida así como, dado el caso en forma sólida (laca en polvo) según los métodos habituales tales como por ejemplo extensión, aplicación con rodillos, vertido, pulverización, inmersión, el procedimiento de sinterización en lecho fluidizado o mediante procedimientos de pulverización electrostática sobre el objeto que va a recubrirse.

20 Como sustratos son adecuados todos los materiales conocidos, en particular metales, madera, plásticos y cerámica.

Ejemplos:

25 Los datos en porcentaje de la conversión o del rendimiento de resina se calculan, cuando no se indica lo contrario, mediante división de la cantidad de producto obtenido (resina de poliisocianato) entre la cantidad de monómero de isocianato empleado multiplicado por 100. Todos los datos de porcentaje adicionales, siempre que no se indique lo contrario, se entienden como porcentaje en peso.

La determinación del contenido en NCO de los productos descritos en los Ejemplos y Ejemplos comparativos tuvo lugar mediante titulación según la norma DIN 53 185.

30 Las viscosidades dinámicas se determinaron a 23°C con el viscosímetro VT 550, empresa Haake, Karlsruhe, DE. Mediante mediciones a diferentes velocidades de cizalladura se garantizó que el comportamiento de flujo de los poliisocianatos descritos, preparados de acuerdo con la invención, tal como también el de los productos comparativos, corresponde al de los fluidos newtonianos. Por consiguiente, puede suprimirse el dato de la velocidad de cizalladura.

35 Los datos “% en moles” o relación molar de diferentes tipos de estructura entre sí se basan en mediciones de espectroscopía de RMN. Se refieren siempre, cuando no se indique lo contrario, a la suma de los tipos de estructura formados mediante la reacción de modificación (oligomerización) formados a partir de los grupos NCO previamente libres del isocianato que va a modificarse.

40 Las mediciones de RMN tuvieron lugar en los aparatos DPX 400, AVC 400 o DRX 700 de la empresa Bruker, Karlsruhe, DE en muestras a aproximadamente el 50 % en CDCl₃ anhidro o en muestras a aproximadamente el 80 % en D₆-DMSO, RMN de ¹³C: 100 o 176 MHz, *relaxation delay*: 4 s, como mínimo 2000 exploraciones) y/o muestras a aproximadamente el 1-2 % en C₆D₆ anhidro (RMN de ¹H: 400 o 700 MHz, 16 exploraciones). Como referencia para la escala de ppm se seleccionaron pequeñas cantidades de tetrametilsilano en el disolvente correspondiente ($\delta = 0$ ppm) o el propio disolvente (CDCl₃: $\delta = 77,0$ ppm – RMN de ¹³C; D₆-DMSO: $\delta = 43,5$ ppm – RMN de ¹³C o C₆D₆: 7,15 ppm – RMN de ¹H).

45 Siempre que no se indique lo contrario, las reacciones se llevaron a cabo con HDI recién desgasificado como educto. La denominación “recién desgasificado” significa a este respecto que el HDI empleado se liberó inmediatamente antes de la reacción catalítica, mediante agitación de al menos 30 minutos a vacío (< 1 mbar), de los gases disueltos y, a continuación, se aireó con nitrógeno.

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno seco.

50 Los productos químicos y catalizadores descritos en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se obtuvieron de las empresas ABCR, Aldrich, Bayer, Cytec o Fluka y se han empleado sin purificación adicional.

Ejemplo 1 (comparación sin aditivo)

Se agitaron 10 g de HDI recién desgasificado en un recipiente de vidrio cerrado por medio de un septo a 30°C bajo nitrógeno en presencia del 1 % en moles de tributilfosfina (TBP) (con respecto a HDI empleado) con un agitador

magnético, comprobándose a intervalos regulares el curso de la reacción mediante medición del índice de refracción de la mezcla de reacción (a 20°C y la frecuencia de la luz de la línea D del espectro del sodio, n_D^{20}) (inicio = ninguna conversión = n_D^{20} del HDI puro = 1,4523) y se determinó por cromatografía de gases el contenido en HDI de las muestras según el método del patrón interno (siguiendo la norma DIN 55 956). El rendimiento de resina (en %) se calcula con respecto al 100 % descontando la cantidad hallada de HDI libre. Este ensayo descrito se repitió 5 veces y los datos obtenidos se usaron para representar una curva de calibración (véase la Figura 1).

Ejemplo 2 (comparación sin aditivo)

Se procedió de manera análoga al Ejemplo 1, empleándose, en lugar de tributilfosfina (TBP), la misma cantidad en % en moles de dicitopentil-butilfosfina (DCPBP).

Tal como se desprende de la Figura 1, entre los parámetros conversión (rendimiento de resina) y n_D^{20} de la mezcla de reacción a lo largo de un amplio intervalo de rendimiento de resina de uretdiona-poliisocianato en las mezclas de reacción, existe una relación casi lineal que, en el caso de los dos catalizadores, a pesar de una selectividad claramente diferente (véase a continuación), cae de forma muy similar.

Para los ensayos catalizados con TBP puede describirse mediante la Ecuación 1:

$$n_D^{20} = 0,0495 * \text{rendimiento} [\%] + 1,4500 \text{ (Ecuación 1)}$$

y para los ensayos catalizados con DCPBP, mediante la Ecuación 2:

$$n_D^{20} = 0,0477 * \text{rendimiento} [\%] + 1,4504 \text{ (Ecuación 2)}$$

Para la determinación de la selectividad se mezclaron las muestras de conversión seleccionadas con un índice de refracción suficientemente diferente para impedir la reacción adicional con el doble de cantidad molar de azufre elemental con respecto a su contenido en fosfina y se examinaron mediante espectroscopía de RMN. Para una mejor claridad, se definió el parámetro U/T como la relación molar de las estructuras de uretdiona con respecto a la suma de las dos estructuras de trímero (isocianurato y iminooxadiazindiona) para la valoración de la selectividad con la conversión respectiva y se representaron gráficamente uno frente a otro ambos parámetros (Figura 2). Como se ve, la dependencia del parámetro de selectividad U/T de la conversión es lineal en buena aproximación, y puede describirse mediante la ecuación 3:

$$U/T = a * \text{rendimiento} [\%] + b \text{ (Ecuación 3)}$$

presentando a y b, en el caso de la catálisis con TBP, los siguientes valores:

$$a = -2,4273; b = 3,0702$$

mientras que en el caso de la catálisis con DCPBP resultan los siguientes valores:

$$a = -6,1222; b = 6,4761.$$

Ejemplos 3 a 7, de acuerdo con la invención y

Ejemplos 1, 8 a 10, comparación

En cada caso, 10 g de HDI, 0,12 g de TBP y 2,5 g de carbonato o aditivo en los Ejemplos 2 - 6 y 8 - 10 o 2 g de carbonato en el Ejemplo 7, se agitaron en recipientes de vidrio cerrados con septos a 30°C bajo nitrógeno con un agitador magnético, comprobándose a intervalos regulares el curso de la reacción mediante medición del índice de refracción de la mezcla de reacción (n_D^{20}). Inmediatamente después de la homogeneización de la preparación de reacción respectiva se determinó el índice de refracción y se definió como n_D^{20} inicial. La diferencia entre este valor y el n_D^{20} del HDI puro (1,4523) se restó de todos los demás índices de refracción medidos en el ensayo respectivo y a partir de los valores corregidos, así obtenidos, por medio de la Ecuación 1, se determinó la conversión respectiva.

El examen de las mezclas de reacción para determinar su composición estructural (U/T) con distintos grados de conversión tuvo lugar de manera análoga a los modos de proceder descritos en los Ejemplos 1 y 2.

Para representar de manera adecuadamente comparable el efecto de los distintos aditivos sobre la selectividad de la reacción independientemente de la conversión medida en las muestras individuales, se calcularon, por medio de las curvas de U/T-conversión, los valores de U/T para una conversión del 20 % de manera homogénea (rendimiento de resina) (véase la Tabla 3).

Tabla 3:

Ej.	Carbonato / Aditivo	Parámetro de Hildebrand [(cal/cm ³) ^{1/2}]	U/T con un rendimiento de resina del 20 %
de acuerdo con la invención			
3	Carbonato de etileno		10,1
4	4-Acetoximetil-1,3-dioxolan-2-ona		5,4
5	Carbonato de butileno		4,8
6	Carbonato de trimetileno		4,8
7	Carbonato de difenilo (17%)		4,6
comparación			
8	Cloroformo	9,3	5,8
9	NMP	11,3	3,4
10	n-Hexano	7,3	2,7
1	Ninguno		2,6

Ejemplos 11 a 15, de acuerdo con la invención y

Ejemplos 2, 16 a 18, comparación

- 5 En cada caso, 10 g de HDI, 0,14 g de DCPBP y 2,5 g de carbonato o aditivo en los Ejemplos 11 - 14 y 16 - 18 o 2 g de carbonato en el Ejemplo 15, se trataron de manera análoga al modo de proceder en los Ejemplos 3 a 10. Los resultados están resumidos en la Tabla 4.

Tabla 4:

Ej.	Carbonato / Aditivo	Parámetro de Hildebrand [(cal/cm ³) ^{1/2}]	U/T con un rendimiento de resina del 20 %
de acuerdo con la invención			
11	Carbonato de etileno		9,2
12	Carbonato de propileno		8,1
13	Carbonato de butileno		8,0
14	Carbonato de dimetilo		6,6
15	Carbonato de difenilo (17%)		6,2
Ejemplos comparativos			
16	Cloroformo	9,3	10,2
17	NMP	11,3	5,3
18	n-Hexano	7,3	4,7
2	Ninguno		5,3

10 **Ejemplos 19 y 20 (de acuerdo con la invención)**

Dependencia de la selectividad de la concentración de carbonato

- 15 La cantidad indicada en la Tabla 5 de carbonato de etileno se mezcló en primer lugar con en cada caso 10 g de HDI, hasta que se formó una solución clara. A continuación se añadieron 0,14 g de DCPBP y se agitó bajo nitrógeno en recipientes de vidrio cerrados con septos a 30°C con un agitador magnético. El modo de proceder adicional era idéntico al de los Ejemplos 3 a 18 anteriores. Los resultados están resumidos en la Tabla 5.

Tabla 5

Ej.	Porcentaje de carbonato de etileno en la mezcla de reacción [%]	U/T con un rendimiento de resina en [%]:		
		20	35	50
19	5	6,4	5,3	4,1
20	10	6,4	5,2	4,5
10	20	9,2	6,5	4,8
2	0 (comparación)	5,3	4,3	3,4

- 20 Como se ve, con un porcentaje de carbonato creciente en la mezcla de reacción se observa un aumento de la selectividad de uretdiona. No obstante, la selectividad, incluso con solo un 5 % de carbonato de etileno en la mezcla de reacción, es mejor que sin el uso del carbonato.

En resumen, puede establecerse que, a partir del parámetro de Hildebrand, tal como enseña el documento JP 11228524, no es posible una elección fiable de los aditivos que lleve a una mejora de la selectividad de uretdiona. Así mismo, se aclara que pueden emplearse carbonatos orgánicos, sobre los que la publicación para información de

solicitud de patente japonesa no proporciona ninguna indicación explícita, adecuadamente para el aumento de la selectividad en el caso de la oligomerización de NCO catalizada con fosfina en favor de las uretdionas.

Ejemplos 21 a 25 (sin disolvente, Ensayos comparativos) y

Ejemplos 26 a 32 (con carbonato de propileno, de acuerdo con la invención)

5 En un recipiente esmerilado plano de doble pared, templado mediante un circuito externo a 30°C con agitador, refrigerador de reflujo conectado a una instalación de gas inerte (nitrógeno/vacío) y termómetro, se dispusieron previamente 4200 g de HDI y se desgasificó. Tras airear con nitrógeno se dosificaron 45,2 g de DCPBP y se agitó el tiempo indicado en la Tabla 6 a 30°C. El índice de refracción de la mezcla (n_D^{20}) aumentó a este respecto hasta 1,4611. A continuación se procesó la mezcla de reacción sin desactivación previa de la fosfina. El procesamiento tuvo lugar mediante destilación de vacío en un evaporador de capa fina, tipo evaporador de recorrido corto (KWV), con evaporador previo preconectado (VV) (datos de destilación: presión: 0,08 mbar, temperatura de VV: 140°C, temp. de HV: 150°C, duración de destilación: 5 a 6 h), separándose monómero sin reaccionar junto con el catalizador activo como destilado y la resina de poliisocianato que contiene grupos uretdiona como producto de cola (pase inicial, Ejemplo 21). El destilado que contiene el catalizador activo se recogió en un segundo aparato agitador esmerilado plano que tenía una construcción idéntica al primero y se relleno inmediatamente después del final de la destilación con HDI recién desgasificado hasta la cantidad inicial (4200 g). A continuación se agitó de nuevo el tiempo indicado en la Tabla 6 a 30°C y tras la medición del índice de refracción de la mezcla de reacción se procesó por destilación tal como se describió anteriormente (Ejemplo 22). Este modo de proceder se repitió tres veces más (hasta el Ensayo 25).

20 A continuación, tras rellenar de nuevo el destilado del ensayo anterior hasta la cantidad inicial (4200 g) y la determinación del índice de refracción de la mezcla, se añadieron aún 1000 g de carbonato de propileno, de manera correspondiente al 19 % en la mezcla de reacción, inmediatamente después de la homogeneización se midió de nuevo el índice de refracción de la mezcla y se procedió adicionalmente tal como se describió anteriormente. Se recurrió a la diferencia entre los dos índices de refracción medidos para la determinación del n_D^{20} corregido. En los siguientes ensayos se procedió tal como se describió anteriormente.

30 En el ensayo 31 ya no se añadió nada de HDI reciente tras la destilación, sino solo algo de carbonato de propileno para lavar el reactor, mediante lo cual se aumenta el porcentaje de carbonato de propileno en la mezcla. En las resinas no se detectó en general nada de carbonato de propileno (CG, límite de detección aproximadamente el 0,03 %), de modo que se partió de que no se producía ninguna pérdida de carbonato de propileno. Esta suposición se confirmó mediante el índice de refracción casi idéntico medido directamente después de la destilación y el rellenado con HDI reciente hasta el nivel anterior del reactor. En el ensayo 32, se ha aumentado adicionalmente el porcentaje de carbonato de propileno mediante la adición de carbonato de propileno adicional. El destilado producido en este ensayo contenía aproximadamente el 70 % de carbonato de propileno, permaneció durante meses como un líquido claro y se ha procesado para la recuperación del catalizador.

35

Tabla 6:

Ej.:	Carbonato de propileno [%]	Tiempo de reacción [hh:mm]	$n_D^{20} / n_D^{20} \text{ corr.}$	Rendimiento [%]	Contenido en NCO [%]	Viscosidad a 23°C [mPas]	Índice colorimétrico [Alpha]	HDI libre [%]	UT
Ensayos comparativos									
21	0	17:20	1,4611	24,1	22,9	165	40	0,10	4,8
22	0	18:05	1,4630	28,6	22,4	95	24	0,11	4,7
23	0	18:58	1,4626	28,4	22,5	90	20	0,07	4,7
24	0	18:32	1,4628	27,7	22,5	95	9	0,06	4,8
25	0	67:17	1,4751	54,7	19,7	240	5	0,11	3,3
ensayos de acuerdo con la invención									
26	19	18:59	1,4594	21,2	23,3	66	41	0,10	8,1
27	19	21:31	1,4589	22,9	23,1	56	19	0,09	8,5
28	19	16:52	1,4589	19,4	23,5	64	16	0,09	9,2
29	19	18:13	1,4592	20,4	23,4	56	14	0,09	8,3
30	19	22:53	1,4605	23,3	23,0	59	14	0,06	8,5
31	25	42:10	1,4664	42,1	21,4	78	16	0,11	6,7
32	48	62:30	1,4705	57,5	19,7	130	25	0,11	6,2

5 Como se ve, en los ensayos 26 a 32 de acuerdo con la invención, representados en negrita en la Tabla 6, puede registrarse una selectividad esencialmente mayor que en los Ensayos comparativos 20 a 25. Se obtuvieron, después de tiempos de reacción comparables o tras alcanzar índices de refracción comparables de los artículos antes de la destilación, resinas de viscosidad claramente menor que puntuaban de forma idéntica en los otros parámetros relevantes para los poliisocianatos, índice colorimétrico, contenido en NCO y en monómero residual así como estabilidad monomérica, durante el almacenamiento.

Ejemplos 33 a 38, de acuerdo con la invención y

Ejemplos 1, 39 a 41, comparación

10 En cada caso se agitaron 10 g de HDI, 0,12 g de TBP y 2,5 g de nitrilo o aditivo en recipientes de vidrio cerrados con septos a 30°C bajo nitrógeno con un agitador magnético, comprobándose a intervalos regulares el curso de la reacción mediante medición del índice de refracción de la mezcla de reacción (n_D^{20}). Inmediatamente después de la homogeneización de la preparación de reacción respectiva se determinó el índice de refracción y se definió n_D^{20} inicial. La diferencia entre este valor y el n_D^{20} del HDI puro (1,4523) se restó de todos los demás índices de refracción medidos en el ensayo respectivo y a partir de los valores de n_D^{20} corregidos, así obtenidos, se determinó por medio de la Ecuación 1 la conversión respectiva.

15 El examen de las mezclas de reacción para determinar su composición estructural (U/T) con distintos grados de conversión tuvo lugar de manera análoga a los modos de proceder descritos en los Ejemplos 1 y 2.

20 Para representar de manera adecuadamente comparable el efecto de los distintos aditivos sobre la selectividad de la reacción independientemente de la conversión medida en las muestras individuales, se calcularon, por medio de las curvas de U/T-conversión, los valores de U/T para una conversión del 20 % de manera homogénea (rendimiento de resina) (véase la Tabla 7).

Tabla 7:

Ej.	Nitrilo / aditivo	Parámetro de Hildebrand [(cal/cm ³) ^{1/2}]	U/T con un rendimiento de resina del 20 %
de acuerdo con la invención			
33	Acetonitrilo		4,7
34	Succinonitrilo		6,4
35	Adiponitrilo		7,2
36	Benzonitrilo		4,3
37	Éster metílico del ácido 3-cianopropanoico		4,4
38	Hexan-1,3,6-tricarbonitrilo		5,4
comparación			
39	Cloroformo	9,3	5,8
40	NMP	11,3	3,4
41	n-Hexano	7,3	2,7
1	Ninguno		2,6

Ejemplos 42 a 45, de acuerdo con la invención y

Ejemplos 2, 46 a 48, comparación

25 En cada caso, se trataron 10 g de HDI, 0,14 g de DCPBP y 2,5 g de nitrilo o aditivo de manera análoga al modo de proceder en los Ejemplos 33 a 39. Los resultados están resumidos en la Tabla 8.

Tabla 8:

Ej.	Nitrilo / aditivo	Parámetro de Hildebrand [(cal/cm ³) ^{1/2}]	U/T con un rendimiento de resina del 20 %
de acuerdo con la invención			
40	Acetonitrilo		9,4
41	Succinonitrilo		12,1
42	Adiponitrilo		10,2
43	Benzonitrilo		7,9
44	Éster metílico del ácido 3-cianopropanoico		8,3
45	Hexan-1,3,6-tricarbonitrilo		11,3

(continuación)

Ej.	Nitrilo / aditivo	Parámetro de Hildebrand [(cal/cm³)^{1/2}]	U/T con un rendimiento de resina del 20 %
de acuerdo con la invención			
Ejemplos comparativos			
46	Cloroformo	9,3	10,2
47	NMP	11,3	5,3
48	n-Hexano	7,3	4,7
2	Ninguno		5,3

5 En resumen, puede establecerse que, a partir del parámetro de Hildebrand, tal como enseña el documento JP 11228524, no es posible una elección fiable de aditivos que lleva a una mejora de la selectividad de uretdiona. Así mismo se aclara que los nitrilos, sobre los que la publicación para información de solicitud de patente japonesa no proporciona ninguna indicación explícita, adecuadamente para el aumento de la selectividad en el caso de la oligomerización de NCO catalizada con fosfina en favor de las uretdionas.

REIVINDICACIONES

1. Uso de carbonatos orgánicos y/o nitrilos orgánicos en la oligomerización catalizada con fosfina de mono- y/o poliisocianatos para dar uretdionas.
- 5 2. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, en el que se oligomerizan poliisocianatos en presencia de un sistema de catalizador que contiene
- A) fosfinas y
B) carbonatos orgánicos y/o nitrilos orgánicos.
- 10 3. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** en A) se emplean fosfinas terciarias en cantidades del 0,05 al 3 % en moles con respecto a la suma de la cantidad del isocianato.
4. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizado porque** en B) se emplean carbonatos con una estructura cíclica.
- 15 5. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado porque** en B) se emplean 1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de etileno), 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de propileno), 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de butileno) o carbonatos de glicerol, estando, en este último, el grupo OH del grupo CH₂-OH exocíclico terminado con grupos alquilo, acilo, arilo o aralquilo no reactivos con NCO.
- 20 6. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizado porque** en B) se emplean nitrilos orgánicos de fórmula general (1)
- R-CN (I)
- en la que R es un resto lineal, ramificado o cíclico con hasta 20 átomos de C, que opcionalmente contiene heteroátomos.
- 25 7. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona de acuerdo con una de las reivindicaciones 2, 3 o 6, **caracterizado porque** en B) se emplean acetonitrilo, adiponitrilo, succinonitrilo y/o 1,3,5-tris(ciano)hexano.
8. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado porque** el componente B) se emplea en cantidades del 5 al 30 % en peso con respecto a la cantidad de isocianato que va a oligomerizarse.
- 30 9. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado porque** a continuación de la oligomerización de isocianato se retiran por destilación el isocianato sin reaccionar y el carbonato o el nitrilo orgánicos.
10. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el catalizador se separa por destilación junto con el carbonato y/o el nitrilo orgánicos así como el isocianato sin reaccionar.

35

Figura 1

Dependencia del índice de refracción (n_D^{20}) de la mezcla de reacción del rendimiento de resina

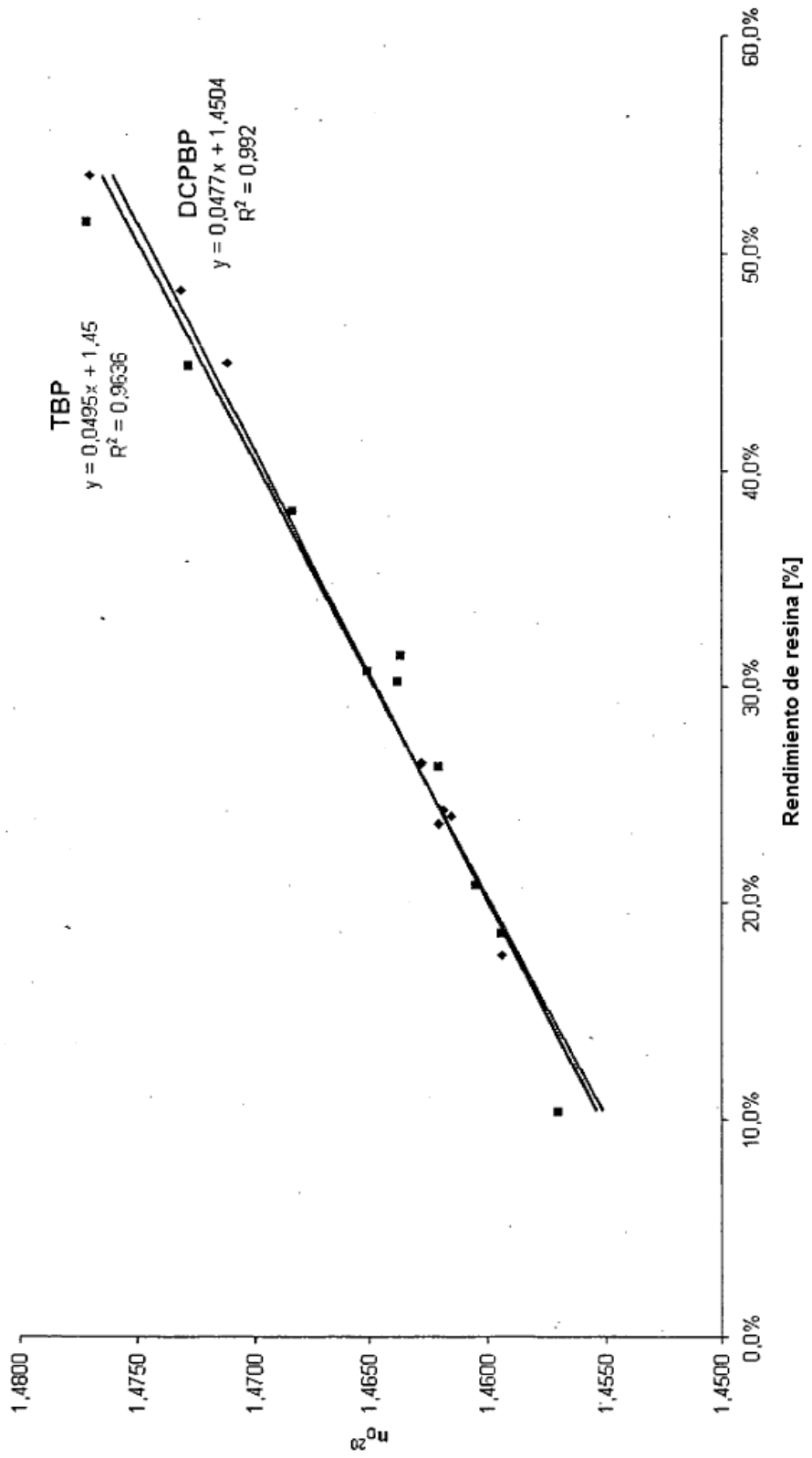


Figura 2

Dependencia del coeficiente de selectividad U/T del rendimiento de resina

