

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 140**

51 Int. Cl.:

C08G 18/73 (2006.01)

C07D 273/04 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2013** **E 13196508 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017** **EP 2883895**

54 Título: **Poliisocianatos con grupos iminooxadiacina diona**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LAAS, HANS-JOSEF DR. y
MAGER, DIETER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 651 140 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

Poliisocianatos con grupos iminooxadiacina diona

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de poliisocianatos. Otros objetos de la invención son poliisocianatos que pueden ser obtenidos según el procedimiento y poliuretanos y poliureas que pueden obtenerse a partir de los poliisocianatos.

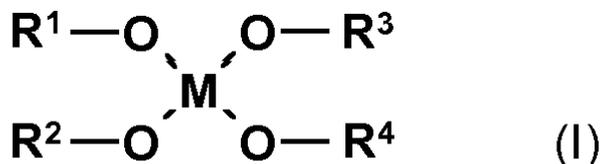
Un procedimiento para la producción de poliisocianatos con un alto contenido de grupos alofanato e isocianurato se divulga en el documento JP-A 61-151179. Como catalizador de la reacción se usa por ejemplo, butóxido de zirconio.

10 El documento JP-A 61-151179 no describe poliisocianatos que presentan una alta proporción de grupos iminooxadiacina diona en los poliisocianatos. Este tipo de poliisocianatos son no obstante ventajosos, ya que con al mismo tiempo alta funcionalidad de isocianato presentan viscosidades muy bajas y se adecuan por ejemplo para el uso en sistemas de pintura. Un procedimiento para la preparación de poliisocianatos con una alta proporción de grupos iminooxadiacina diona se divulga ya en el documento EP 0 798 299 A1. Como catalizador no se usa ningún compuesto complejo mononuclear o multinuclear de titanio, zirconio y/o hafnio. Ha sido por tanto tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la producción de poliisocianatos con alta proporción de grupos iminooxadiacina diona.

Esta tarea se soluciona en el procedimiento según la invención debido a que se hace reaccionar un componente de isocianato en presencia de un compuesto complejo mononuclear o multinuclear de titanio, zirconio y/o hafnio como catalizador dando lugar a poliisocianatos, los cuales presentan una proporción de grupos iminooxadiacina diona referida a la cantidad total de grupos isocianurato e iminooxadiacina diona de ≥ 20 % en moles.

20 Según una primera forma de realización preferente de la invención, el compuesto complejo puede comprender al menos un átomo central M de titanio, zirconio y hafnio, en cuyo caso hay coordinados uno o varios ligandos a través de elementos del grupo 15 y/o 16 del sistema periódico, preferentemente a través de nitrógeno, oxígeno y/o azufre y de manera particularmente preferente a través de oxígeno al átomo central M. Una ventaja de estos compuestos complejos es que pueden producirse de manera sencilla.

25 Es particularmente preferente en este caso cuando se usa como catalizador al menos un alcoholato de la fórmula general (I)

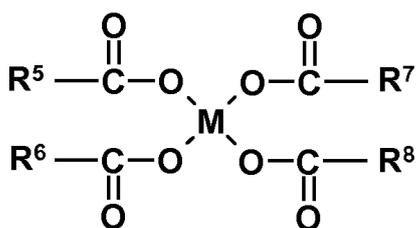


en la cual

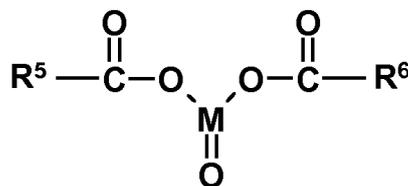
30 M representa titanio, zirconio o hafnio,
 R¹, R², R³ y R⁴ representan radicales iguales o diferentes y significan respectivamente un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado, sustituido alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, preferentemente alifático o cicloalifático, que puede contener de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de la serie oxígeno, azufre, nitrógeno, preferentemente hasta 3 átomos de oxígeno, y pudiendo formar R¹, R², R³ y R⁴ en combinación cualquiera entre sí junto con M y al menos dos átomos de oxígeno y eventualmente otros átomos de nitrógeno o de oxígeno, anillos heterocíclicos con 3 a 6 átomos de carbono.

40 Son adecuados por ejemplo como catalizadores los siguientes alcoholatos: tetrametilato de titanio, tetraetilato de titanio, tetra-n-propilato de titanio, tetraisopropilato de titanio, tetra-n-butilato de titanio, tetraisobutilato de titanio, tetra-sec-butilato de titanio, tetra-terc-butilato de titanio, tetra-2-etilhexilato de titanio, tetra-octilato de titanio, tetra-ciclohexilato de titanio, tetraestearilato de titanio, tetra(metoxietilato) de titanio, tetra(etoxietilato) de titanio, tetrabencilato de titanio, tetrafenolato de titanio, tetrametilato de zirconio, tetraetilato de zirconio, tetra-n-propilato de zirconio, tetraisopropilato de zirconio, tetra-n-butilato de zirconio, tetra-terc-butilato de zirconio, tetra-2-metil-2-butilato de zirconio, tetra-2-etilhexilato de zirconio, tetra-2-metoximetil-2-propilato de zirconio, tetrafenolato de zirconio, tetrametilato de hafnio, tetraetilato de hafnio, tetra-n-propilato de hafnio, tetraisopropilato de hafnio, tetra-n-butilato de hafnio, tetra-terc-butilato de hafnio, tetra-2-metil-2-metoxipropilato de hafnio, tetra-2,2-dietilpropilato de hafnio, tetra-2-etilhexilato de hafnio y/o tetraoctilato de hafnio, Se adecuan de forma preferente tetra-n-butilato de titanio, tetraetilato de zirconio, tetra-n-butilato de zirconio, tetra-2-etilhexilato de zirconio, tetraetilato de hafnio, tetra-n-butilato de hafnio y/o tetra-2-etilhexilato de hafnio.

50 Según otra forma de realización preferente, se usa como catalizador al menos un carboxilato de las fórmulas generales (II) o (III)



(II)



(III)

en las cuales

M
R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸

representa titanio, zirconio o hafnio, representan radicales iguales o diferentes y significan respectivamente un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, aromático o aralifático eventualmente sustituido, que puede contener de 1 a 18 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de la serie oxígeno, azufre, nitrógeno, representando de forma preferente radicales iguales o diferentes y significando respectivamente un radical alifático o cicloalifático saturado o insaturado, lineal o ramificado, el cual puede comprender de 1 a 18 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de la serie oxígeno, azufre, nitrógeno y representando de manera particularmente preferente radicales iguales y significando respectivamente un radical alifático o cicloalifático saturado o insaturado, lineal o ramificado, el cual puede contener de 1 a 18 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 átomos de oxígeno, y pudiendo formar R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ en la fórmula (II) y R⁵ y R⁶ en la fórmula (III) también en combinación cualquiera entre sí junto con M y al menos dos átomos de oxígeno y eventualmente otros átomos de nitrógeno o de oxígeno, anillos heterocíclicos con 3 a 6 átomos de carbono y preferentemente junto con M y dos átomos de oxígeno, anillos heterocíclicos con 2 o 3 átomos de carbono.

Son carboxilatos de la fórmula general (II) particularmente preferentes: tetra-2-etilhexanoato de titanio, tetraestearato de titanio, tetraacrilato de titanio, tetrabenzoato de titanio, tetraacetato de zirconio, tetrapropionato de zirconio, tetrabutanoato de zirconio, tetraoctanoato de zirconio, tetra-2-etilhexanoato de zirconio, tetraneodecanoato de zirconio, tetraestearato de zirconio, oxalato de zirconio, glicolato de zirconio, lactato de zirconio, tetraacrilato de zirconio, tetrametacrilato de zirconio, tetraaftenato de zirconio, tetraacetato de hafnio, oxalato de hafnio, tetraoctoato de hafnio, tetra-2-etilhexanoato de hafnio y/o tetra neodecanoato de hafnio.

Son carboxilatos de la fórmula general (III) particularmente preferentes: acetato de titanilo, propionato de titanilo, butanoato de titanilo, pentanoato de titanilo, hexanoato de titanilo, 2-etilhexanoato de titanilo, octanoato de titanilo, acetato de zirconilo, octanoato de zirconilo, decanoato de zirconilo, dodecanoato de zirconilo, tetradecanoato de zirconilo, pentadecanoato de zirconilo, estearato de zirconilo, dimetacrilato de zirconilo, ciclopentanocarboxilato de zirconilo, ciclohexanocarboxilato de zirconilo, linolato de zirconilo, linolenato de zirconilo, oleato de zirconilo, benzoato de zirconilo y/o difenilacetato de zirconilo.

En general una gran ventaja de los catalizadores que se usan en este caso se encuentra en que estos representan compuestos inofensivos de fácil manejo.

El catalizador se usa en general en cantidades de 0,0005 a 2,0 % en peso, preferentemente de 0,0010 a 1,0 % en peso y de manera particularmente preferente de 0,0015 bis 0,5 % en peso referido al componente de isocianato. El catalizador puede usarse en substancia. Una ventaja es en este caso que los poliisocianatos contenidos entonces no contienen contaminaciones debidas a eventuales agentes disolventes de catalizador usados igualmente.

Los catalizadores pueden usarse no obstante también como mezclas del catalizador con un agente disolvente de catalizador, de manera preferente con un agente disolvente de catalizador orgánico. El grado de dilución de las soluciones de catalizador puede elegirse en este caso libremente dentro de un rango muy amplio. Son eficaces catalíticamente las soluciones a partir de una concentración de 0,01 % en peso.

Son agentes disolventes de catalizador adecuados por ejemplo agentes disolventes inertes con respecto a grupos isocianato, como por ejemplo, hexano, tolueno, xileno, clorobenceno, éster etílico de ácido acético, éster butílico de ácido acético, dimetiléter de dietilenglicol, dimetiléter de dipropilenglicol, monometilacetato o etileteracetato de etilenglicol, etilacetato y butileteracetato de dietilenglicol, monometileteracetato de propilenglicol, acetato de 1-metoxipropil-2, acetato de 3-metoxi-n-butilo, diacetato de polipropilenglicol, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexano, lactona, como β-propiolactona, γ-butirolactona, ε-caprolactona y ε-metilcaprolactona, pero también agentes disolventes como N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, 1,2-propilencarbonato, cloruro de metileno, dimetilsulfóxido, trietilfosfato o mezclas cualquiera de este tipo de agentes disolventes.

- De manera preferente se usan en el procedimiento según la invención agentes disolventes de catalizador, los cuales portan grupos reactivos con respecto a isocianatos y que pueden incorporarse en el poliisocianato. Son ejemplos de estos agentes disolventes alcoholes simples mono o polivalentes, como por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, n-hexanol, 2-etil-1-hexanol, etilenglicol, propilenglicol, los butanodiolos isómeros, 2-etil-1,3-hexanodiol o glicerina; éteralcoholes, como por ejemplo, 1-metoxi-2-propanol, 3-etil-3hidroximetiloxetano, alcohol tetrahidrofurfurilo, monometiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monobutiléter de etilenglicol, monometiléter de dietilglicol, monometiléter de dietilenglicol, monobutiléter de dietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol o también polietilenglicoles de mayor peso molecular líquidos, polipropilenglicoles, polietilen/polipropilenglicoles mezclados, así como su monoalquiléter; esteralcoholes, como por ejemplo, monoacetato de etilenglicol, monolaurato de propilenglicol, mono y diacetato de glicerina, monobutirato de glicerina o 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol-monoisobutirato; alcoholes insaturados como por ejemplo, alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetil-alílico o alcohol oleico; alcoholes aralifáticos como por ejemplo, alcohol bencílico; amidas N-monosustituidas, como por ejemplo, N-metilformamida, N-metilacetamida, cianacetamida o 2-pirrolidinona o mezclas cualesquiera de estos disolventes.
- En relación con el componente de isocianato, se prefiere que como componente de diisocianato se use al menos un isocianato alifático, cicloalifático o aralifático, preferentemente al menos un diisocianato alifático o aralifático. El componente de isocianato puede producirse según un procedimiento cualquiera, por ejemplo mediante fosgenación o por vía libre de fosgeno, por ejemplo mediante escisión de uretano.
- Los compuestos adecuados como componente de isocianato son por ejemplo aquellos del intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol, como por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4-o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodiecilohexilmetano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiecilohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiecilohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexil), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexil), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexil), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianato-adamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)benceno (xililenodiisocianato; XDI), 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI) y bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenil)- carbonato, así como mezclas cualesquiera de estos diisocianatos. Pueden encontrarse además de ello otros diisocianatos igualmente adecuados por ejemplo en *Annalen der Chemie* de Justus Liebig, volumen 562 (1949) págs. 75 - 136.
- Es muy particularmente preferente que se use como componente de isocianato al menos 1,6-diisocianatohexano, 1,3- o 1,4-bis-(isocianatometil)benceno y se prefiere en particular 1,6-diisocianatohexano.
- En un perfeccionamiento de la invención está previsto que el componente de isocianato se mezcle con un componente hidroxifuncional y reaccione en presencia del catalizador en el poliisocianato.
- Según una forma de realización preferente, el componente hidroxifuncional usado comprende hasta 0,0049 % en peso referido al componente de isocianato en compuestos hidroxifuncionales fenólicos.
- Para el uso como compuestos hidroxifuncionales fenólicos son adecuados por ejemplo, los siguientes compuestos: fenol, los cresoles isómeros, 2-etilfenol, 4-etilfenol, 4-octilfenol, 4-terc-octilfenol, los nonilfenoles isómeros, 1-naftol, 2-naftol, así como los dihidroxi y trihidroxibencenos isómeros.
- Se prefiere además de ello de manera particularmente preferente que el componente hidroxifuncional esté libre de compuestos hidroxifuncionales fenólicos.
- Según otra forma de realización preferente el componente hidroxifuncional usado comprende hasta 5,0 % en peso, de manera preferente hasta 2,5 % en peso y de manera particularmente preferente hasta 0,49 % en peso referido al componente de isocianato de compuestos hidroxifuncionales alifáticos.
- En otra forma de realización particularmente preferente el componente hidroxifuncional comprende al menos un mono, di o trialcohol lineal, ramificado y eventualmente substituido con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 9 átomos de carbono y de manera particularmente preferente con 1 a 6 átomos de carbono.
- En otra forma de realización muy particularmente preferente el componente hidroxifuncional consiste en un mono, di o trialcohol lineal, ramificado y eventualmente substituido con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 9 átomos de carbono y de manera particularmente preferente con 1 a 6 átomos de carbono.
- Para el uso como compuesto hidroxifuncional alifático se adecuan por ejemplo los siguientes compuestos: metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles isómeros, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isómeros, hidroximetilciclohexano, 3-metil-3-hidroximetiloxetano, 1,2-etandiol, 1,2- y 1,3-propandiol, los butandiolos isómeros, pentanodiolos, hexandiolos, heptanodiolos y octanodiolos, 1,10-decanodiol,

1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-(1-metiletilideno)-bisciclohexanol, 1,2,3- propantriol, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,2,6-Hexantriol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propandiol, bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, 1,2,4- y 1,3,5-trihdroxtctclohexano o 1,3,5-tris(2-hdroxtetil)-isocianurato, pero también éster o éteralcoholes simples, como por ejemplo, éster etílico del ácido 2-hidroxipropiónico, n-butiléster del ácido 2-hidroxipropiónico, monometiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monobutiléter de etilenglicol, monometiléter de dietilenglicol, monoetiléter de dietilenglicol, monobutiléter de dietilenglicol, éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, dietilenglicol y dipropilenglicol o mezclas cualquiera de estos alcoholes. En una forma de realización preferente el componente de isocianato para llevar a cabo el procedimiento según la invención, eventualmente con gas inerte, como por ejemplo nitrógeno y eventualmente en presencia de un agente disolvente, puede presentarse a una temperatura de entre 0 und 120 °C, preferentemente de 20 a 100 °C, de manera particularmente preferente de 40 a 100 °C. Como agente disolvente se entienden aquí en particular los agentes disolventes de catalizador indicados anteriormente como inertes con respecto a los grupos isocianato.

Tras disponerse el componente de diisocianato puede añadirse el catalizador o una mezcla del catalizador con el agente disolvente de catalizador en la cantidad indicada anteriormente. La adición del catalizador puede producirse en este caso en una o varias porciones o también de manera continua, por ejemplo, con la ayuda de una bomba de dosificación adecuada, durante la duración completa de la reacción.

Es preferente también cuando el componente hidroxifuncional eventualmente usado, del componente de isocianato, se añade antes de la adición del catalizador.

Según otra forma de realización preferente la suma de agente disolvente de catalizador hidroxifuncional usado y de compuestos hidroxifuncionales alifáticos, comprende hasta 5,0 % en peso, preferentemente hasta 2,5 % en peso y de manera muy particularmente preferente hasta 0,49 % en peso referido al componente de isocianato.

Según otra forma de realización preferente la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de entre 40 y 150 °C, preferentemente de entre 85 y 135 °C y de manera particularmente preferente de entre 105 y 125 °C.

Con independencia del tipo de la reacción puede extenderse en el caso del uso de componentes hidroxifuncionales, la reacción normalmente hasta tal punto más allá del grado de reacción correspondiente al alofanatizado completo, que los productos del procedimiento según la invención presentan una proporción de grupos alofanato de como mucho 70 % en moles, preferentemente de como mucho 60 % en moles, de manera particularmente preferente de como mucho 50 % en moles, referido a la cantidad total de grupos alofanato, isocianurato e iminooxadiacina diona.

Con mezcla de reacción se entiende en el presente caso una mezcla del componente de isocianato, del catalizador, eventualmente de otros materiales de uso y de los poliisocianatos formados.

La proporción de grupos iminooxadiacina diona, isocianurato, uretdiona y/o alofanato puede determinarse en el procedimiento según la invención por ejemplo, mediante análisis de espectroscopia (RMN) de las mezclas de reacción o de los poliisocianatos resultantes. De manera preferente puede usarse en este caso la espectrometría RMN de carbono-13, preferentemente con acoplamiento de protones, dado que los grupos iminooxadiacina diona, isocianurato, uretdiona y/o alofanato ofrecen señales características.

Las indicaciones (% en moles) hechas en el marco de la presente solicitud con respecto a los grupos iminooxadiacina diona, isocianurato, uretdiona y/o alofanato que resultan en las condiciones de procedimiento según la invención se calcularon a partir de espectros RMN de carbono-13 y se refieren respectivamente a la suma de los presentes grupos isocianurato, iminooxadiacina diona, uretdiona y eventualmente alofanato.

En otra forma de realización preferente se controla el desarrollo de la reacción en el procedimiento según la invención a través de la retirada del contenido de grupos isocianato en la mezcla de reacción. El contenido de grupos isocianato en la mezcla de reacción puede determinarse al igual que el contenido del grupo isocianato de los poliisocianatos obtenidos tras el procedimiento según la invención, por ejemplo, mediante métodos titrimétricos. El contenido de grupos isocianato se denomina en lo sucesivo contenido de NCO.

Según otra forma de realización preferente la reacción se lleva a cabo hasta tal punto que la mezcla de reacción presenta un grado de oligomerización de 10 a 40 %, preferentemente de 15 a 30 %. En el presente caso se entiende con "grado de oligomerización" el porcentaje que se consume de los grupos isocianato presente inicialmente en la mezcla de partida, durante la reacción según la invención. El grado de oligomerización en porcentaje puede calcularse según la siguiente fórmula:

$$\text{Grado de oligomerización} = (\text{NCO}_{\text{inicio}} - \text{NCO}_{\text{final}}) / \text{NCO}_{\text{inicio}} \times 100$$

La reacción puede interrumpirse por ejemplo tras alcanzarse el grado de oligomerización pretendido. Este grado de oligomerización se alcanza en general tras un tiempo de reacción de 30 minutos a 8 horas, preferentemente de 1 a 6 horas.

Una interrupción de la reacción puede producirse por ejemplo mediante enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente. En general se finaliza la reacción no obstante también mediante adición de un veneno para

catalizador y eventualmente posterior calentamiento corto de la mezcla de reacción por ejemplo a una temperatura por encima de los 80 °C.

- 5 Son venenos para catalizador adecuados por ejemplo ácidos orgánicos como ácido clorhídrico, ácido fosforoso o ácido fosfórico, cloruros de ácido como cloruro de acetilo, cloruro de benzoilo o dicloruro de isoftaloilo, ácidos sulfónicos y ésteres de ácido sulfónico, como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometansulfónico, ácido perfluorbutanosulfónico, ácido dodecilbencensulfónico, metiléster y etiléster de ácido p-toluenosulfónico, mono y dialquilfosfatos como fosfato de monotridecilo, fosfato dibutílico y fosfato de dioctilo, pero también ácidos sililados como trimetilsiléster de ácido metanosulfónico, trimetilsiléster de ácido trifluorometansulfónico, tris-(trimetilsiléster) de ácido fosfórico y trimetilsiléster-dietiléster de ácido fosfórico.
- 10 La cantidad de veneno para catalizador que se requiere para la terminación de la reacción se guía en este caso por la cantidad del catalizador usado; en general se usa una cantidad equivalente del veneno para catalizador, referido al catalizador usado al inicio. Si se tienen en consideración sin embargo, pérdidas de catalizador que se dan eventualmente durante la reacción, entonces puede ser suficiente para la finalización de la reacción también del 20 al 80 % de equivalente del veneno para catalizador, referido a la cantidad de catalizador usado originalmente.
- 15 Los venenos para catalizador que se han mencionado pueden usarse tanto en substancia, como también disueltos en un agente disolvente adecuado. Los agentes disolventes adecuados son por ejemplo los agentes disolventes que ya se han descrito arriba como posibles agentes disolventes de catalizador o sus mezclas. El grado de dilución puede elegirse libremente dentro de un amplio rango, se adecuan por ejemplo soluciones a partir de una concentración de 10 % en peso.
- 20 Además de los agentes disolventes mencionados pueden servir también en el procedimiento según la invención los componentes de isocianato mencionados anteriormente como agentes disolventes para los venenos de catalizador, siempre y cuando éstos sean lo suficientemente inertes con respecto a los grupos de isocianato, de manera que pueden producirse soluciones estables durante su almacenamiento.
- 25 La mezcla de reacción se libera preferentemente tras la reacción finalizada mediante destilación de capa fina en vacío, por ejemplo a una presión de por debajo de 1,0 mbares, preferentemente por debajo de 0,5 mbares, de manera particularmente preferente por debajo de 0,2 bares, en condiciones en la medida de lo posible cuidadosas, por ejemplo, a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C, de componentes volátiles (componentes de isocianato monómeros excedentes y eventualmente agentes disolventes usados).
- 30 En otra forma de realización del procedimiento según la invención se separan los componentes volátiles mencionados mediante extracción con agentes disolventes inertes adecuados con respecto a los grupos de isocianato, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano, del poliisocianato.
- 35 Según otra forma de realización preferente el catalizador se mantiene en los poliisocianatos, dado que de esta manera, en caso de propiedades muy buenas que se mantienen iguales, de los poliisocianatos según la invención, puede evitarse una extracción laboriosa.
- 40 Con independencia del tipo de la preparación se obtienen como productos del procedimiento según la invención poliisocianatos claros, por regla general prácticamente incoloros, con una proporción de grupos iminoxadiacina diona de al menos 20 % en moles, preferentemente de al menos 25 % en moles, de manera muy particularmente preferente de al menos 30 % en moles, referido respectivamente a la cantidad total de grupos isocianurato e iminoxadiacina diona.
- Es preferente también cuando los poliisocianatos obtenidos presentan un contenido de NCO de 17,0 a 24,5 % en peso, preferentemente de 18,0 a 24,0 % en peso, de manera muy particularmente preferente de 20,0 a 23,5 % en peso.
- Otro objeto de la invención son poliisocianatos que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención.
- 45 Los poliisocianatos según la invención se adecuan de manera excelente como endurecedores para pinturas de poliuretano de dos componentes, en los cuales se presentan como agentes reactivos para los poliisocianatos como componente hidroxifuncional los polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato y/o polioles de poliacrilato habituales.
- 50 Los poliisocianatos según la invención pueden usarse sin disolventes debido a su baja viscosidad, también pueden diluirse sin enturbiamiento en caso de necesidad con agentes disolventes habituales, por ejemplo, con los que se han mencionado anteriormente, en el procedimiento según la invención eventualmente agentes disolventes inertes con respecto a isocianatos que se usan. En general, los medios de revestimiento formulados con los poliisocianatos según la invención, en los cuales pueden integrarse los agentes auxiliares y aditivos habituales en el sector de la pintura, como agentes de dilatación, pigmentos de color, materiales de relleno o agentes de matificación, tienen ya
- 55 en caso de secado a temperatura ambiente buenas propiedades técnicas de pintura. Naturalmente pueden secarse no obstante también en condiciones forzadas a temperatura elevada o mediante fusión a temperaturas de hasta 260

°C.

5 Para el control de la velocidad de endurecimiento pueden usarse en la fórmula de los agentes de revestimiento, catalizadores adecuados, por ejemplo, los catalizadores habituales en la química de los isocianatos, como por ejemplo, aminas terciarias como trietilamina, piridina, metilpiridina, dimetilamina bencílica, N,N-endooetilenopiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilenotriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N-dimetilpiperazina o sales metálicas como cloruro de hierro (III), cloruro de zinc, 2-etilcaproato de zinc, octanoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), dilaurato de dibutilestaño (II), 2-etilhexanoato de bismuto (III), octoato de bismuto (III) o glicolato de molibdeno.

10 Los poliisocianatos según la invención se adecuan también como componentes de reticulación para aglutinantes o componentes de aglutinante que se presentan disueltos o dispersos en agua, con grupos con capacidad de reacción con respecto a grupos de isocianato, en particular grupos hidroxilos alcohólicos, en la producción de sistemas de poliuretano de dos componentes acuosos. Pueden usarse en este caso debido a su baja viscosidad o bien como tales, es decir, en forma hidrófoba, o también en forma modificada hidrófila según procedimientos conocidos, por ejemplo, según los documentos EP-B 0 540 985, EP-B 0 959 087 o EP-B 1 287 052.

15 Según una forma de realización preferente los grupos de isocianato de los poliisocianatos pueden estar transformados en parte o completamente con al menos un agente de bloqueo.

20 En el caso de estos agentes de bloqueo se trata en particular de agentes de bloqueo conocidos en sí de la química del poliuretano, como por ejemplo, dietiléster de ácido malónico, éster acetoacético, cetonas cíclicas activadas, como por ejemplo, ciclopentano-2-carboximetiléster y carboxietiléster, oxima de acetona, oxima de butano, ε-caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, bencil-terc-butilamina o mezclas cualesquiera de estos agentes de bloqueo.

25 Los poliisocianatos según la invención pueden combinarse también con poliaminas, como por ejemplo los derivados del ácido de poliasparagina conocidos del documento EP-B 0 403 921, o también aquellas poliaminas, cuyos grupos amino se presentan en forma bloqueada, como por ejemplo, poliuretaminas, polialdaminas u oxazolanos. De estos grupos amino bloqueados surgen bajo la influencia de la humedad grupos amino libres y en el caso de los oxazolanos también grupos hidroxilos libres, los cuales reaccionan en caso de reticulación con los grupos isocianato de los poliisocianatos según la invención.

30 En la forma bloqueada, los poliisocianatos según la invención pueden usarse también en combinación con los aglutinantes de pintura o con los componentes de aglutinantes de pintura mencionados anteriormente en el sentido de sistemas de fusión de PUR de un componente.

35 En todas las combinaciones de pintura los poliisocianatos y los agentes reactivos se presentan en una cantidad tal que en caso de cada grupo de isocianato eventualmente bloqueado se suprimen de 0,5 a 3, preferentemente de 0,6 a 2,0, de manera muy particularmente preferente de 0,8 a 1,6 grupos reactivos con respecto a isocianato eventualmente bloqueados. Los poliisocianatos según la invención pueden mezclarse eventualmente en cantidades subordinadas, pero también agentes aglutinantes de pintura no funcionales para alcanzar propiedades muy especiales, por ejemplo, como aditivo para la mejora de la adherencia.

40 Como bases para los revestimientos formulados mediante los poliisocianatos según la invención se tienen en consideración cualesquiera sustratos, como por ejemplo, metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, materiales plásticos duros y flexibles, textiles, cuero y papel, que pueden ser provistos antes del revestimiento eventualmente también de capas de imprimación habituales.

45 Además del uso preferente como componentes de reticulación para pinturas de 2K-PUR libres de agente disolvente, con contenido de agente disolvente o acuosas, los poliisocianatos según la invención se adecuan de forma excelente como reticulantes para aglutinantes de pegamento libres de agente disolvente o con contenido de agente disolvente o pegamentos de dispersión acuosos, o también como componentes de estructuración para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano sólidos a la acción de la luz, compactos o espumados.

Son por tanto otro objeto de la invención poliuretanos que pueden obtenerse mediante reacción de los poliisocianatos según la invención con al menos un componente hidroxifuncional.

50 Como componente hidroxifuncional pueden usarse en este caso de forma preferente poliacrilatos, es decir, polímeros o copolímeros de alquilésteres de ácido (met)acrílico, eventualmente con estireno u otros monómeros insaturados olefinicamente que pueden ser copolimerizados.

Son otro objeto de la invención poliureas que pueden obtenerse mediante reacción de los poliisocianatos según la invención con al menos un componente aminofuncional.

55 Son componentes aminofuncionales adecuados en particular éster de ácido de poliasparagina, como pueden obtenerse por ejemplo según el procedimiento del documento EP-B 0 403 921 para la reacción de diaminas con ésteres de ácido fumárico o ácido maleico.

La invención se explica a continuación con mayor detalle mediante ejemplos.

Ejemplos

Todas las indicaciones de porcentajes se refieren, siempre y cuando no se indique algo diferente, al peso.

La determinación de los contenidos de NCO se produjo mediante métodos titrimétricos según DIN EN ISO 11909.

- 5 Los contenidos residuales de monómeros se midieron según DIN EN ISO 10283 mediante cromatografía de gases con estándar interno.

Todas las mediciones de viscosidad se llevaron a cabo con un reómetro Physica MCR 51 de la empresa Anton Paar Germany GmbH (DE) según DIN EN ISO 3219.

- 10 Los contenidos (% en moles) de los grupos iminooxadiacina diona, isocianurato, uretdiona y/o alofanato que resultan en las condiciones de procedimiento según la invención se calcularon a partir de los espectros de RMN de carbono-13 sin acoplamiento de protones integrales (grabado en un dispositivo Bruker DPX-400) y se refieren de forma respectiva a la suma de los grupos isocianurato, iminooxadiacina diona, uretdiona y/o eventualmente alofanato presentes. Los elementos estructurales individuales presentan los siguientes desplazamientos químicos (en ppm): iminooxadiacina diona: 147.8, 144.3 y 135.3; isocianurato: 148.4; uretdiona: 157.1; alofanato: 155.7 y 153.8.

15 Ejemplo 1 (según la invención)

- Se pusieron a disposición 840 g (5 moles) de diisocianato de hexametileno (HDI) a una temperatura de 115 °C en nitrógeno seco y mediante agitación y se mezclaron a intervalos de correspondientemente unos 40 minutos con respectivamente 0,04 g de tetra-n-butilato de zirconio como catalizador. Directamente tras la adición del catalizador se observó en este caso respectivamente una ligera reacción exotérmica de rápida extinción, debido a la cual la mezcla de reacción se calentó brevemente a 118 – 199 °C. A continuación de la adición de la última cantidad de catalizador se continuó agitando durante otras dos horas a 115 °C, hasta que se alcanzó un contenido de NCO del 42,5 %. El catalizador se desactivó entonces mediante la adición de 0,5 g de una solución al 10 % de dicloruro del ácido isoftálico en HDI y 15 minutos de agitación posterior. El HDI monomérico no transformado se separó finalmente a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,1 bares en el evaporador de capa fina. Se obtuvo una mezcla de poliisocianato clara, prácticamente incolora, que presentaba los siguientes datos característicos y composición:

	Contenido de NCO:	22,7 %
	HDI monomérico:	0,09 %
	Viscosidad (23 °C):	1450 mPas
30	Grupos iminooxadiacina diona:	32,8 % en moles
	Grupos isocianurato:	64,2 % en moles
	Grupos uretdiona:	3,0 % en moles
	Iminooxadiacina diona/isocianurato:	33,8 : 66,2

Ejemplo 2 (según la invención)

- 35 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se hicieron reaccionar 840 g (5 moles) de HDI mediante la adición por porciones de en total 0,2 g de tetra-2-etilhexilato de zirconio. La reacción se interrumpió con un contenido de NCO del 43,8 % como se describe en el ejemplo 1, con 1,4 g de una solución del 10 % de dicloruro del ácido isoftálico en HDI y se preparó mediante destilación la mezcla de reacción. Se obtuvo una mezcla de poliisocianato clara, prácticamente incolora, la cual presentaba los siguientes datos característicos y composición:

40	Contenido de NCO:	23,1 %
	HDI monomérico:	0,22 %
	Viscosidad (23 °C):	840 mPas
	Grupos iminooxadiacina diona:	37,5 % en moles
45	Grupos isocianurato:	60,4 % en moles
	Grupos uretdiona:	2,1 % en moles
	Iminooxadiacina diona/isocianurato:	38,3 : 61,7

Ejemplo 3 (según la invención)

- 50 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se hicieron reaccionar 840 g (5 moles) de HDI mediante la adición por porciones de en total 0,8 g de una solución del 10 % de tetraetilato de zirconio en clorobenceno. La reacción se interrumpió con un contenido de NCO del 41,8 % como se describe en el ejemplo 1, con 0,6 g de una solución del 10 % de dicloruro del ácido isoftálico en HDI y se preparó mediante destilación la mezcla de reacción. Se obtuvo una

mezcla de poliisocianato clara, prácticamente incolora, la cual presentaba los siguientes datos característicos y composición:

5	Contenido de NCO:	22,2 %
	HDI monomérico:	0,15 %
	Viscosidad (23 °C):	1950 mPas
	Grupos iminooxadiacina diona:	20,4 % en moles
	Grupos isocianurato:	75,4 % en moles
	Grupos uretdiona:	4,2 % en moles
	Iminooxadiacina diona/isocianurato:	21,3 : 78,7

10 **Ejemplo 4 (según la invención)**

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se hicieron reaccionar 840 g (5 moles) de HDI mediante la adición por porciones de en total 0,24 g de tetra-n-butilato de titanio. La reacción se interrumpió con un contenido de NCO del 44,5 % como se describe en el ejemplo 1, con 0,8 g de una solución del 10 % de dicloruro del ácido isoftálico en HDI y se preparó mediante destilación la mezcla de reacción. Se obtuvo una mezcla de poliisocianato amarilla clara, la cual presentaba los siguientes datos característicos y composición:

15	Contenido de NCO:	23,2 %
	HDI monomérico:	0,14 %
	Viscosidad (23 °C):	1070 mPas
20	Grupos iminooxadiacina diona:	20,1 % en moles
	Grupos isocianurato:	76,2 % en moles
	Grupos uretdiona:	3,7 % en moles
	Iminooxadiacina diona/isocianurato:	20,9 : 79,1

Ejemplo 5 (según la invención)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se hicieron reaccionar 840 g (5 moles) de HDI mediante la adición por porciones de en total 0,2 g de tetra-n-butilato de hafnio. La reacción se interrumpió con un contenido de NCO del 44,9 % como se describe en el ejemplo 1, con 1,1 g de una solución del 10 % de dicloruro del ácido isoftálico en HDI y se preparó mediante destilación la mezcla de reacción. Se obtuvo una mezcla de poliisocianato clara incolora, la cual presentaba los siguientes datos característicos y composición:

25	Contenido de NCO:	23,5 %
30	HDI monomérico:	0,10 %
	Viscosidad (23 °C):	840 mPas
	Grupos iminooxadiacina diona:	37,6 % en moles
	Grupos isocianurato:	59,0 % en moles
	Grupos uretdiona:	3,4 % en moles
35	Iminooxadiacina diona/isocianurato:	38,9 : 61,1

Ejemplo 6 (según la invención)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se hicieron reaccionar 840 g (5 moles) de HDI mediante la adición por porciones de en total 0,32 g de tetraoctanoato de zirconio. La reacción se interrumpió con un contenido de NCO del 43,6 % como se describe en el ejemplo 1, con 1,5 g de una solución del 10 % de dicloruro del ácido isoftálico en HDI y se preparó mediante destilación la mezcla de reacción. Se obtuvo una mezcla de poliisocianato clara, con una coloración ligeramente amarilla, la cual presentaba los siguientes datos característicos y composición:

40	Contenido de NCO:	22,0 %
	HDI monomérico:	0,23 %
	Viscosidad (23 °C):	1680 mPas
45	Grupos iminooxadiacina diona:	21,5 % en moles
	Grupos isocianurato:	73,6 % en moles
	Grupos uretdiona:	4,9 % en moles
	Iminooxadiacina diona/isocianurato:	22,6 : 77,4

Ejemplo 7 (según la invención)

5 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se hicieron reaccionar 840 g (5 moles) de HDI mediante la adición por porciones de en total 0,40 g de octanoato de zirconilo. La reacción se interrumpió con un contenido de NCO del 43,2 % como se describe en el ejemplo 1, con 0,9 g de una solución del 10 % de dicloruro del ácido isoftálico en HDI y se preparó mediante destilación la mezcla de reacción. Se obtuvo una mezcla de poliisocianato clara, con una coloración ligeramente amarilla, la cual presentaba los siguientes datos característicos y composición:

	Contenido de NCO:	22,6 %
	HDI monomérico:	0,22 %
	Viscosidad (23 °C):	1240 mPas
10	Grupos iminooxadiacina diona:	27,0 % en moles
	Grupos isocianurato:	67,5 % en moles
	Grupos uretdiona:	5,5 % en moles
	Iminooxadiacina diona/isocianurato:	28,6 : 71,4

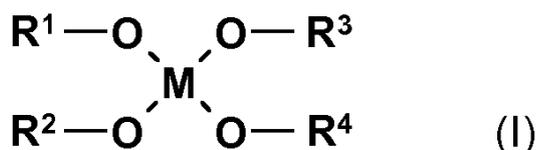
15 Los ejemplos 1-7 según la invención muestran que el uso de un compuesto complejo mono o multinuclear de titanio, zirconio y/o hafnio como catalizador conduce a una reacción muy eficiente del componente de isocianato a poliisocianatos con un contenido de al menos 20 a por encima de 38 % en moles de grupos iminooxadiacina diona referido a la cantidad total de grupos isocianurato e iminooxadiacina diona.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos, en el que se hace reaccionar un componente de isocianato en presencia de un compuesto complejo mono o multinuclear de titanio, zirconio y/o hafnio como catalizador dando lugar a poliisocianatos, los cuales presentan una proporción de grupos de iminooxadiazina diona referida a la cantidad total de grupos isocianurato e iminooxadiazina diona de ≥ 20 % en moles.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto complejo usado comprende al menos un átomo central M de titanio, zirconio y hafnio, en el que hay coordinados uno o varios ligandos a través de elementos de los grupos 15 y/o 16 del sistema periódico, preferentemente a través de nitrógeno, oxígeno y/o azufre y de manera particularmente preferente a través de oxígeno, al átomo central M.

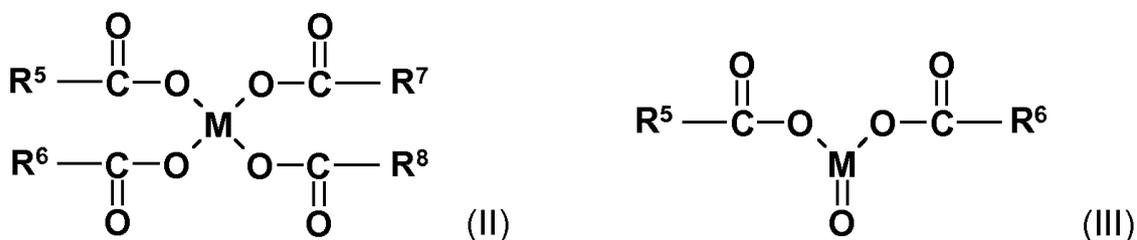
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** como catalizador se usa al menos un alcoholato de la fórmula general (I)



en la cual

M representa titanio, zirconio o hafnio,
R¹, R², R³ y R⁴ representan radicales iguales o diferentes y significan en cada caso un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado, dado el caso sustituido alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, preferentemente alifático o cicloalifático, que puede contener de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos de la serie de oxígeno, azufre, nitrógeno, preferentemente hasta 3 átomos de oxígeno, y pudiendo formar R¹, R², R³ y R⁴ también en combinación cualquiera entre sí junto con M y al menos dos átomos de oxígeno y dado el caso otros átomos de nitrógeno o de oxígeno, anillos heterocíclicos con 3 a 6 átomos de carbono.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** como catalizador se usa al menos un carboxilato de las fórmulas generales (II) o (III)



en las cuales

M representa titanio, zirconio o hafnio,
R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan radicales iguales o diferentes y significan en cada caso un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático, uno dado el caso sustituido aromático o aralifático, que puede contener de 1 a 18 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos de la serie de oxígeno, azufre, nitrógeno, representando preferentemente radicales iguales o diferentes y significando en cada caso un radical alifático o cicloalifático saturado o insaturado, lineal o ramificado, el cual puede contener de 1 a 18 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos de la serie de oxígeno, azufre, nitrógeno y representando de manera particularmente preferente radicales iguales y significando en cada caso un radical alifático o cicloalifático saturado o insaturado, lineal o ramificado, el cual puede contener de 1 a 18 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 átomos de oxígeno, y pudiendo formar R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ en la fórmula (II) y R⁵ y R⁶ en la fórmula (III) también en combinación cualquiera entre sí junto con M y al menos dos átomos de oxígeno y dado el caso otros átomos de nitrógeno o de oxígeno, anillos heterocíclicos con 3 a 6 átomos de carbono y preferentemente junto con M y dos átomos de oxígeno, anillos heterocíclicos con 2 o 3 átomos de carbono.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el catalizador se usa en cantidades del 0,0005 al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,0010 a 1,0 % en peso y de manera particularmente preferente del 0,0015 al 0,5 % en peso referido al componente de isocianato.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como componente de isocianato se usa al menos un isocianato alifático, cicloalifático o aralifático, preferentemente al menos un diisocianato alifático y/o aralifático, y de manera particularmente preferente al menos 1,6-diisocianatohexano, 1,3- o 1,4-bis-

(isocianatometil)benceno.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el componente de isocianato se mezcla con un componente hidroxifuncional y se hace reaccionar en presencia del catalizador para dar los poliisocianatos.
- 5 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el componente hidroxifuncional usado comprende hasta un 0,0049 % en peso referido al componente de isocianato de compuestos hidroxifuncionales fenólicos y preferentemente está libre de compuestos hidroxifuncionales fenólicos.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el compuesto hidroxifuncional alifático usado comprende o consiste en al menos un mono, di o trialcohol lineal, ramificado y dado el caso substituido, con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 9 átomos de carbono y de manera particularmente preferente con 1 a 6 átomos de carbono.
- 10 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de entre 40 y 150 °C, preferentemente entre 85 y 135 °C y de manera particularmente preferente de entre 105 y 125 °C.
- 15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el catalizador se mantiene en los poliisocianatos.
12. Poliisocianatos que pueden obtenerse según un procedimiento según la reivindicación 11.
13. Poliisocianatos según la reivindicación 12, **caracterizados porque** los grupos de isocianato de los poliisocianatos se hacen reaccionar en parte o completamente con al menos un agente de bloqueo.
- 20 14. Poliuretanos que pueden obtenerse mediante la reacción de los poliisocianatos según una de las reivindicaciones 12 o 13 con al menos un componente hidroxifuncional.
15. Poliureas que pueden obtenerse mediante reacción de los poliisocianatos según una de las reivindicaciones 12 o 13 con al menos un componente aminofuncional.