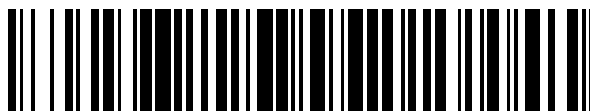


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 849**

51 Int. Cl.:

C08G 18/22 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2008 PCT/GB2008/050451**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2008 WO08155569**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2008 E 08762561 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 2158242**

54 Título: **Catalizadores estables en agua para la fabricación de poliuretano**

30 Prioridad:

18.06.2007 GB 0711734

16.11.2007 GB 0722462

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

06.08.2020

73 Titular/es:

DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) PRIVATE LIMITED (100.0%)

Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (West)

Mumbai 400 064, Maharashtra, IN

72 Inventor/es:

TULLOCH, ARRAN, ALEXANDER, DICKON;

JENKINS, DAVID;

ATKINSON, JOSEPH;

KENT, MARK, ALEXANDER y

COOPER, ALAN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 777 849 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizadores estables en agua para la fabricación de poliuretano

La presente invención se refiere a la fabricación de compuestos de poliuretano.

5 Los materiales de poliuretano se fabrican haciendo reaccionar juntos un compuesto que tiene más de una función isocianato, es decir, un poliisocianato, con un compuesto que tiene más de una función hidroxilo, es decir, un poliol. En la mayoría de los casos, se agrega un catalizador a la mezcla de reacción para acelerar la reacción y garantizar condiciones de reacción completas y reproducibles. Se conoce y se utiliza una variedad de catalizadores para la fabricación de poliuretano, siendo los más comunes los compuestos de estaño o mercurio y también los compuestos de aminas orgánicas. En muchas aplicaciones, se prefieren los catalizadores metálicos porque son eficientes y muy
10 efectivos. Si bien el uso de catalizadores de metales pesados en productos de poliuretano puede no ser deseable ahora, los metales alternativos tienen desventajas, particularmente en la vida útil y la estabilidad a la hidrólisis. Los compuestos de titanio, en particular, tienen el potencial de ofrecer alternativas económicas de baja toxicidad en comparación con el mercurio, por ejemplo. Un problema con los compuestos de titanio y otros metales tales como el aluminio, zirconio, etc., es que son catalizadores muy efectivos pero se hidrolizan rápidamente en presencia de agua
15 a compuestos catalíticamente menos activos o inactivos.

Algunos compuestos de poliuretano, tal como las espumas, están hechos de una mezcla de reacción a la que se agrega un pequeño porcentaje de agua. Claramente, en tal caso, el catalizador debe ser estable en presencia de agua. En otros casos, la composición de poliol de una mezcla de reacción de poliuretano de dos partes contiene agua debido a la naturaleza higroscópica de muchos polioles. Es una práctica común en la cadena de suministro de poliuretano suministrar una formulación de poliuretano de dos partes a un usuario final en el que el catalizador ya está presente, usualmente en la parte que contiene poliol. Luego, el usuario mezcla las dos partes y da forma a la mezcla antes de que se cure para formar un material de poliuretano. El poliol, que contiene el catalizador, por lo tanto, debe ser estable durante el período desde la fabricación hasta el uso y esto puede ser un período de varios meses, dependiendo de la aplicación. Si la mezcla de catalizador/poliol no es estable, los cambios en la actividad del catalizador pueden afectar
20 en gran medida la eficacia del catalizador y, por lo tanto, las propiedades del poliuretano curado. Por lo tanto, es deseable usar como catalizador un compuesto metálico que tenga una toxicidad relativamente baja en comparación con el mercurio o el estaño y que sea estable en contacto con un poliol durante un largo período de tiempo, pero que sea suficientemente activo como catalizador para ser utilizado en lugar de los compuestos utilizados actualmente.

Es un objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para fabricar un compuesto de poliuretano que supere al menos algunos de los problemas con los catalizadores utilizados en la técnica anterior.

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un compuesto de poliuretano mezclando juntos

A) un poliol,

B) un compuesto de poliisocianato y

C) un catalizador, y

35 permitiendo que la mezcla cure para formar un poliuretano,

en el que dicho catalizador comprende

a) un compuesto organometálico que es un complejo de:

i) un metal seleccionado de Ti, Zr, Hf, o Al, y

ii) un ligando orgánico multidentado,

40 **Caracterizado porque**

dicho ligando orgánico multidentado tiene

(a) un número de sitios de donantes aniónicos = x; y

(b) un número de sitios donantes neutrales, capaces de formar un enlace coordinado con el metal, = y; en el que x + y = de 5 a 8 y x es de 2 a 4;

45 dicha molécula de ligando orgánico multidentado tiene un tamaño y una conformación para permitir que cada uno de los sitios donantes aniónicos y sitios donantes neutros formen un enlace con el mismo átomo metálico;

dicho ligando orgánico multidentado se deriva de un compuesto formador de ligando que tiene la siguiente fórmula:



en la que:

Y se selecciona de P y N;

cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido;

5 cada z es independientemente 1, 2, 3 o 4;

x representa el menor número de átomos de C entre los átomos de Y y es 2 o 3;

cada w es independientemente 0 o 1;

10 en la que para fabricar un compuesto de poliuretano (a), el catalizador se mezcla primero con el poliol para formar una composición de poliol, y (b) la composición de poliol se hace reaccionar luego mezclando con el compuesto de poliisocianato.

De acuerdo con la presente invención, el dicho compuesto organometálico tiene la siguiente fórmula II

(Fórmula II)
$$M(\text{HO}(\text{OC})_w(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_a(\text{O}(\text{OC})_w(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_b\text{Y}-(\text{CR}^3\text{R}^4)_x-\text{Y}((\text{CR}^1\text{R}^2)_z(\text{CO})_w\text{O})_c((\text{CR}^1\text{R}^2)_z(\text{CO})_w\text{OH})_d$$

en la que

15 M es un átomo de metal seleccionado de Ti, Zr, Hf, o Al,

Y se selecciona de P y N,

cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido,

d y a son cada uno 0 o 1,

20 b y c son cada uno 1 o 2,

b + c = la valencia de M,

a+b+c+d = 4,

cada z es independientemente 1, 2, 3 o 4,

25 x representa el menor número de átomos de C entre los átomos de Y y es 2 o 3, y cada w es independientemente 0 o 1.

De acuerdo con la presente invención, el dicho compuesto organometálico está en forma hidratada.

De acuerdo con la presente invención, el dicho compuesto organometálico hidratado tiene una fórmula

$$M(\text{HO}(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_a(\text{O}(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_b\text{Y}-(\text{CR}^3\text{R}^4)_x-\text{Y}((\text{CR}^1\text{R}^2)_z\text{O})_c((\text{CR}^1\text{R}^2)_z\text{OH})_d.n\text{R}^5\text{OH}$$

en la que

30 M es un átomo de metal seleccionado de Ti, Zr, Hf, o Al,

Y se selecciona de P y N,

cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido,

d y a son cada uno 0 o 1,

35 b y c son cada uno 1 o 2,

b + c = la valencia de M,

a+b+c+d = 4,

cada z es independientemente 1, 2, 3 o 4,

x representa el menor número de átomos de C entre los átomos de Y y es 2 o 3,

40 n = 1 o 2,

R⁵ es hidrógeno.

De acuerdo con la presente invención, el dicho compuesto organometálico comprende al menos un ligando quelante adicional.

5 De acuerdo con la presente invención, el dicho compuesto organometálico que comprende al menos un ligando quelante adicional comprende un compuesto de fórmula:



en la que

M es un átomo de metal seleccionado de Ti, Zr, Hf, o Al,

Y se selecciona de P y N,

10 cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido,

d y a son cada uno 0 o 1,

b y c son cada uno 1 o 2,

b + c = la valencia de M,

15 a+b+c+d = 4,

cada z es independientemente 1, 2, 3 o 4,

x representa el menor número de átomos de C entre los átomos de Y y es 2 o 3,

n = 1 o 2,

L es un ligando monodentado o bidentado.

20 De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para fabricar una composición de poliuretano mezclando una composición que contiene un poliol, un compuesto de poliisocianato y un catalizador y permitiendo que la mezcla se cure para formar un poliuretano, caracterizado porque el catalizador es un compuesto de Ti, Zr, Hf o Al que es hidrolíticamente estable.

25 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para fabricar una composición de poliuretano mezclando una composición que contiene un poliol, un compuesto de poliisocianato y un catalizador y permitiendo que la mezcla se cure para formar un poliuretano, caracterizado porque el catalizador es un complejo de un metal seleccionado de Ti, Zr, Hf o Al y un ligando orgánico multidentado que tiene:

a) un número de sitios de donantes aniónicos = x;

b) un número de sitios donantes neutrales, capaces de formar un enlace coordinado con el metal, = y;

30 c) donde x + y = de 5 a 8;

d) x es de 2 a 4;

e) la molécula de ligando tiene un tamaño y una conformación para permitir que cada uno de los sitios donantes aniónicos y sitios donantes neutros formen un enlace con el mismo átomo metálico, y

y en el que el complejo es neutro.

35 Preferentemente, la molécula formadora de ligando tiene una estructura en la que cada sitio donante está en una posición β o α con respecto a al menos otro sitio donante. En los compuestos preferidos, el complejo ligando - metal tiene una estructura en la cual el número de enlaces metal - ligando es seis.

Los sitios donantes aniónicos comprenden preferentemente -O- o -N-. Los sitios donantes neutros comprenden preferentemente átomos de N, O o P, más preferentemente, átomos de N u O.

40 En una realización preferida de la invención, el catalizador usado en la presente invención comprende un compuesto organometálico que es el producto de reacción de un compuesto de un metal seleccionado de Ti, Zr, Hf o Al con un compuesto formador de ligando que tiene lo siguiente fórmula:



en la que:

Y se selecciona de P y N, pero es muy preferentemente N;

cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido;

5 cada z es independientemente 1,2, 3 o 4;

x representa el menor número de átomos de C entre los átomos de Y y es 2 o 3

cada w es independientemente 0 o 1.

En una realización adicional de la invención, el catalizador usado en la presente invención comprende un compuesto organometálico que tiene la fórmula de Fórmula II:

10
$$M(\text{HO}(\text{OC})_w(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_a(\text{O}(\text{OC})_w(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_b\text{Y}-(\text{CR}^3\text{R}^4)_x-\text{Y}((\text{CR}^1\text{R}^2)_z(\text{CO})_w\text{O})_c((\text{CR}^1\text{R}^2)_z(\text{CO})_w\text{OH})_d$$

(Fórmula II)

en la que:

M es un átomo de metal seleccionado de Ti, Zr, Hf, o Al

Y se selecciona de P y N, pero es muy preferentemente N;

15 cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido,

d y a son cada uno 0 o 1,

b y c son cada uno 1 o 2,

b + c = la valencia de M,

20 $a+b+c+d = 4,$

cada z es independientemente 1,2, 3 o 4;

x representa el menor número de átomos de C entre los átomos de Y y es 2 o 3

cada w es independientemente 0 o 1.

25 El metal M se selecciona de titanio, zirconio, hafnio o aluminio. Los metales particularmente preferidos incluyen titanio y zirconio, especialmente titanio.

Y representa oxígeno, nitrógeno o fósforo, pero lo más preferentemente es un átomo de nitrógeno. El átomo Y es capaz de formar un enlace coordinado con el metal para estabilizar el complejo. Sin desear limitarse a la teoría, se cree que la estructura electrónica de N es particularmente susceptible a la formación de tales enlaces en el complejo.

30 Cada R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes entre sí R¹ y R². Esto significa también que en las Fórmulas I y II, cada una de las fracciones (CR¹R²)_z puede ser igual o diferente. Se pueden seleccionar de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido. Cuando R¹ y/o R² es un alquilo o alquilo sustituido, el grupo alquilo contiene preferentemente de 1 a 12, más preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono y puede ser lineal o ramificado. Cuando R¹ y/o R² es un grupo arilo o arilo sustituido, entonces es preferentemente un grupo fenilo, o un fenilo sustituido. El grupo -(CR¹R²)_z- puede formar parte de una estructura más grande, tal como un anillo de arilo o cicloalquilo, por ejemplo, y en tales casos R¹ y R² pueden estar unidos entre sí o con otra fracción CR¹R² cuando z > 1. En realizaciones preferidas, cada uno de R¹ y R² es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. En un compuesto preferido, cada uno de R¹ y R² es un átomo de hidrógeno.

35 R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes entre sí. Pueden seleccionarse de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido y pueden seleccionarse de los mismos grupos descritos en relación con R¹ y R². R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes de R¹ y/o R². -(CR³R⁴)_x- es un grupo puente entre los dos átomos Y. X representa el número de átomos de C entre los dos átomos de Y y es preferentemente 2 o 3, de modo que cuando los átomos de Y forman un enlace coordinado, el metal, los átomos de Y y el grupo puente -(CR³R⁴)_x- juntos forman un anillo de 5 o 6 miembros. El grupo puente -(CR³R⁴)_x- puede formar parte de una estructura más grande, tal como un anillo de arilo o cicloalquilo, por ejemplo, y en tales casos R³ y R⁴ pueden estar unidos entre sí o con otra fracción CR³R⁴ cuando x > 1. En una realización preferida, cada uno de R³ y R⁴ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y es más preferentemente un átomo de hidrógeno. En un compuesto preferido, cada uno de R³ y R⁴ es un átomo de hidrógeno.

Mediante la selección apropiada de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , el compuesto puede ser quiral en uno o más de los átomos de carbono CR^1R^2 o CR^3R^4 .

5 Cuando $w = 0$, entonces $(HO(OC)_w(CR^1R^2)_z)$ es un grupo alcohol y el compuesto formador de ligando tiene un grupo hidroxilo reactivo que puede formar un enlace metal-oxígeno-carbono. Cuando $w = 1$, entonces $(HO(OC)_w(CR^1R^2)_z)$ es un grupo de ácido carboxílico que puede reaccionar con el metal para formar un enlace carboxilato. El compuesto puede tener una combinación de grupos de ácido carboxílico y grupos funcionales hidroxilo, es decir, cada w en la Fórmula I y II puede ser el igual pero no tiene por qué serlo.

10 Cada z es 1, 2, 3 o 4 y puede ser igual a una diferente entre sí z . Cuando $w = 0$, entonces z es preferentemente al menos 2 y más preferentemente z es 2 o 3 y cuando $w = 1$, entonces z es preferentemente 1 o 2, en cada caso tal que el metal, la fracción $-O(CR^1R^2)_z$ y el átomo Y puede formar juntos un anillo de 5 o 6 miembros en el compuesto organometálico.

15 El compuesto orgánico metálico de la invención es un quelato formado por la reacción del compuesto de Fórmula I con un compuesto metálico. Cuando el metal M tiene una valencia de 4, cualquiera o todos los cuatro grupos funcionales de hidroxilo o ácido carboxílico pueden reaccionar con el metal para formar un enlace covalente de oxígeno metálico. En este caso, en la Fórmula II, b y c son cada uno 2 y d y a son ambos 0. Cuando la valencia de M es menor que 4, no todos los grupos funcionales pueden reaccionar en cualquier momento y por lo tanto puede haber grupos hidroxilo sin reaccionar presentes en el quelato. Sin embargo, estos grupos hidroxilo pueden formar enlaces coordinados con el metal M y, por lo tanto, participar en la estabilización del quelato. Cuando M es un metal trivalente, en la Fórmula II, $a = 1$, $b = 1$, $c = 2$ y $d = 0$.

20 Un compuesto formador de ligando preferido comprende $(HO(CH_2)_2)_2N-(CH_2)_2-N((CH_2)_2OH)_2$, es decir, N,N,N',N' -tetrakis(2-hidroxi)etilendiamina, que puede ser conocido y designado en este documento como THEED. En una realización preferida, el compuesto orgánico metálico comprende N,N,N',N' -tetrakis(2-etoxi)etilendiamina titanio $Ti(EOED)$. Se cree que este es un nuevo compuesto. Este compuesto es muy estable a la hidrólisis y, por lo tanto, puede usarse como catalizador para reacciones en las que hay agua presente. Un segundo compuesto formador de ligando preferido comprende $(HOCH(CH_3)CH_2)_2N-(CH_2)_2-N(CH_2CH(CH_3)OH)_2$ es decir, N,N,N',N' -tetrakis(2-hidroxi)propil)etilendiamina, que puede ser conocido y designado aquí como THPED. Un catalizador preferido formado a partir de THPED es N,N,N',N' -tetrakis(2-oxipropil)etilendiamina titanio (que puede conocerse y designarse aquí como $Ti(TOPED)$). Otro compuesto formador de ligando preferido es etilendiaminotetra (ácido acético) (EDTA).

30 En una realización de la invención, proporcionamos un procedimiento para fabricar una composición de poliuretano mezclando una composición que contiene un polioliol, un compuesto de poliisocianato y un catalizador que comprende un compuesto hidratado que tiene la fórmula empírica $M(HO(CR^1R^2)_a)(O(CR^1R^2)_z)_bY-(CR^3R^4)_xY((CR^1R^2)_2O)_c((CR^1R^2)_zOH)_d \cdot nR^5OH$ en la que a , b , c , d , x , z , todos R^1-4 y Y son como se describieron anteriormente en la Fórmula II. El valor de n depende del metal y su número de coordinación. $n = 1$ cuando M es un metal tal como el titanio, que tiene un estado de oxidación de 4 y se cree que tiene 7 coordenadas en los compuestos descritos. Cuando M es un metal como el zirconio o el hafnio, que tiene un estado de oxidación de 4 y un número de coordinación de 8, entonces $n = 1$ o 2. R^5 es hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo alquilo funcionalizado con hidroxilo de modo que R^5OH representa agua, un alcohol alquílico o un diol o polioliol. Los compuestos hidratados preferidos incluyen hidrato de metal N,N,N',N' -tetrakis(2-etoxi)etilendiamina e hidrato de metal N,N,N',N' -tetrakis(2-propoxi)etilendiamina donde el metal se selecciona de titanio, zirconio, hafnio o aluminio. Las formas hidratadas del compuesto son particularmente estables a la hidrólisis y pueden almacenarse en contacto con agua durante períodos prolongados de tiempo sin pérdida significativa de actividad catalítica. El compuesto hidratado se forma cuando el compuesto no hidratado se mezcla con agua. Por lo tanto, también es probable que se forme in situ cuando el compuesto está presente en una mezcla de reacción con agua. Por lo tanto, cuando el catalizador comprende una forma no hidratada de $Ti(EOED)$ y se almacena en una composición de polioliol que contiene agua, puede formarse in situ un hidrato estable, que es resistente a la hidrólisis adicional. Cuando R^5OH es un alcohol (o un polioliol, incluido un diol), el alcohol se coordina con el metal, estabilizando el complejo. Cuando hay agua presente, el complejo estabilizado con agua y el complejo estabilizado con alcohol existen en equilibrio.

50 El compuesto organometálico se puede preparar mezclando juntos un compuesto metálico con el compuesto o compuestos formadores de ligando con agitación. Los reactivos se pueden agregar en cualquier orden. Se puede proporcionar calefacción o refrigeración si es necesario. Cuando el compuesto organometálico contiene más de un tipo de ligando, los ligandos se pueden mezclar en las proporciones requeridas y luego se puede agregar un compuesto metálico, tal como un alcóxido metálico, a la mezcla de ligandos. Alternativamente, cuando se requiere más de un tipo de ligando, se puede formar un quelato metálico entre el metal y un primer ligando y luego se puede agregar un segundo ligando al quelato para formar un quelato metálico de ligando mixto. Cuando el compuesto orgánico metálico comprende N,N,N',N' -tetrakis(2-etoxi)etilendiamina titanio (es decir, $Ti(EOED)$) formado por la adición del compuesto ligando a un alcóxido de titanio, la reacción se calienta bastante. Los coproductos de la reacción del compuesto formador de ligando con el compuesto metálico puede eliminarse de la mezcla de reacción por medios adecuados tales como por destilación, derivación u otros medios de separación dependiendo de la naturaleza del producto. El coproducto es por ejemplo un haluro de hidrógeno o un alcohol cuando se utiliza un haluro metálico o alcóxido como compuesto metálico de partida. El coproducto puede retenerse alternativamente en el producto final si se desea. La reacción puede tener lugar en presencia de un disolvente adecuado si se requiere.

El compuesto metálico es capaz de reaccionar con al menos uno de los grupos hidroxilo presentes en el compuesto formador de ligando para formar un enlace metal-oxígeno. Los compuestos metálicos adecuados incluyen haluros metálicos, alcóxidos metálicos, haloalcóxidos metálicos, carboxilatos metálicos y mezclas de estos compuestos. Los alcóxidos típicos tienen la fórmula general $M(OR)_x$ en la que M es Ti, Zr, Hf o Al, x es el estado de oxidación del metal, es decir, 3 o 4, y R es un grupo alquilo, alqueno, arilo o alquil-arilo sustituido o no sustituido, cíclico o lineal, o mezclas de los mismos. Preferentemente, R contiene hasta 8 átomos de carbono y, más preferentemente, hasta 6 átomos de carbono. Generalmente, todos los grupos OR son idénticos, pero se pueden usar alcóxidos derivados de una mezcla de alcoholes y se pueden emplear mezclas de alcóxidos cuando hay más de un metal presente en el complejo. Cuando el metal es titanio, los compuestos de titanio preferidos incluyen alcóxidos de titanio que tienen una fórmula general $Ti(OR)_4$ en la que R es un grupo alquilo, preferentemente que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y cada grupo R puede ser igual o diferente de los otros grupos R. Los compuestos metálicos particularmente adecuados incluyen tetracloruro de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetra-n-butóxido de titanio, tetraetóxido de titanio (titanato de tetraetilo), n-propóxido de zirconio, butóxido de zirconio, butóxido de hafnio, sec-butóxido de aluminio, tricloruro de aluminio, trimetóxido de aluminio, trietóxido de aluminio, tri-isopropóxido de aluminio, tri-n-propóxido de aluminio y tertiariobutóxido de aluminio.

El compuesto organometálico usado en la presente invención puede incluir ligandos quelantes adicionales. Tal compuesto puede tener la fórmula empírica:

$M(HO(CR^1R^2)_z)_a(O(CR^1R^2)_z)_bY-(CR^3R^4)_x-Y((CR^1R^2)_zO)_c((CR^1R^2)_zOH)_d(L)_n$ en el que M, a, b, c, d, x, z, todos R^1-4 y Y son como se describieron anteriormente en la Fórmula II. El valor de n depende del metal y su número de coordinación. n = 1 cuando M es un metal tal como el titanio, que tiene un estado de oxidación de 4 y se cree que tiene 7 coordenadas en los compuestos descritos. Cuando M es un metal tal como zirconio o hafnio, que tiene un estado de oxidación de 4 y un número de coordinación de 8, entonces n = 1 o 2. El ligando quelante adicional L es un ligando monodentado o bidentado y se deriva preferentemente de uno o más compuestos que incluyen beta-dicetonas tales como acetilacetona (pentanodiona) y t-butilacetilacetona (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona); beta-cetoésteres tales como acetato de etilo y otros acetoacetatos de alquilo; beta-cetoamidas tales como N,N-dietilacetacetamida; fosfatos ácidos y ésteres de fosfato tales como fosfatos de ácido mono y/o dialquilo; ácidos sulfónicos orgánicos, ácido fosfórico, ácidos carboxílicos orgánicos tal como el ácido isoesteárico, ácido salicílico, fenoles, alfa-hidroxiácidos tal como el ácido cítrico, ácido láctico, ácido mandélico. Los compuestos organometálicos particularmente preferidos utilizados en la presente invención de este tipo incluyen:

30 $Ti(N,N,N',N'$ -tetrakis(2-oxialquil)etilendiamina)

$Ti(N,N,N',N'$ -(2-oxialquil)₃(2-hidroxi)etilendiamina)(pentanodionato),

$Ti(N,N,N',N'$ -(2-oxialquil)₃(2-hidroxi)etilendiamina)(etilacetato),

$Ti(N,N,N',N'$ -(2-oxialquil)₃(2-hidroxi)etilendiamina)(N,N-dietilacetacetamido)

$Ti(N,N,N',N'$ -(2-oxialquil)₃(2-hidroxi)etilendiamina)(isoestearato)

35 $Ti(N,N,N',N'$ -(2-oxialquil)₃(2-hidroxi)etilendiamina)(salicilato)

$Ti(N,N,N',N'$ -(2-oxialquil)₃(2-hidroxi)etilendiamina)(mandelato)

40 $Ti(N,N,N',N'$ -(2-oxialquil)₃(2-hidroxi)etilendiamina)(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) donde el oxialquilo puede ser oxietilo, oxipropilo u oxibutilo y los análogos de zirconio de estos compuestos. Cantidades adicionales del ligando quelante adicional pueden estar presentes en la composición usada en la presente invención.

En una realización particular, una composición catalizadora usada en la presente invención comprende un compuesto quelato organometálico como se describe anteriormente en este documento y un cocatalizador que se selecciona para ser un catalizador de trimerización eficaz. El cocatalizador es preferentemente un compuesto orgánico que contiene nitrógeno seleccionado de compuestos de amonio cuaternario y aminas. Aunque las aminas orgánicas son bien conocidas como catalizadores para curar las composiciones de poliuretano, es una característica importante de la presente invención que el cocatalizador sea eficaz para la reacción de un grupo isocianato con otro grupo isocianato o un grupo uretano para formar un trímero, alofanato o fracción biuret, que permite que la composición catalítica utilizada en la presente invención forme enlaces cruzados en el material de poliuretano para construir las propiedades físicas requeridas para producir un producto de poliuretano fuerte. La trimerización es el resultado de la reacción de poliisocianatos y moléculas de poliuretano terminado en isocianato con otros grupos isocianato para formar trímeros estables, conocidos como poliisocianuratos. El cocatalizador, cuando se mezcla con un isocianato aromático, es preferentemente capaz de producir trímero a temperaturas inferiores a 80 °C. Los cocatalizadores adecuados incluyen aminas tales como N,N',N''-tris(N,N'-(dialquilamino)alquil)hexahidro-s-triazinas tales como 1,3,5 tris(3-(dimetilamino)propil)hexahidro-s-triazina disponible bajo los nombres comerciales: POLYCAT™ 41, NIAx™ C-41, JEFFCAT™ TR41, LUPRAGEN™ N600, JEFFCAT™ TR90 y TOYOCAT™ - TRC; 1,3,5-tris(N,N-dimetil-2-aminoetil)-s-hexahidrotriazina, 1,3,5-tris(N,N-dimetil-2-aminopropil)-s-hexahidrotriazina, 1,3,5-tris(N,N-dietil-2-aminoetil)-s-hexahidrotriazina; 1,3,5-tris(N,N-dietil-3-aminopropil)-s-hexahidrotriazina, 1,3,5-tris(N,N-dipropil-2-aminoetil)-s-

5 hexahidrotiazina, pentametildietilentriamina, por ejemplo, tal como se vende como POLYCAT™ 5, POLYCAT™ 9, DABCO™ F02051, POLYCAT™ SA-1, POLYCAT™ DBU, la mezcla patentada de aminas de trimerización vendidas como DABCO TMR-13, N-metildiciclohexilamina vendido bajo el nombre comercial de POLYCAT™ 12, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilpropanodiamina, N-etilmorfolina, N-etilmorfolina, trietilendiaminas, mono(dialquilaminoalquil)fenoles, dialquilaminoalcohalcoholes tales como dimetilaminoetoxietanol (vendido como DABCO DMAEE, JEFFCAT™ ZR-70), y 2,4,6 tris(alquilaminoalquil)fenoles tales como 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (por ejemplo, DABCO™ TMR-30, JEFFCAT™ TR³0). Las N,N',N''-tris(N,N'-(dialquilamino)alquil)hexahidro-s-triazinas son catalizadores de trimerización preferidos, en particular 1,3,5-tris(N,N-dimetil-3-aminopropil)-s-hexahidrotiazina que también puede designarse como 1,3,5-tris(3-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina.

10 Otros catalizadores de trimerización adecuados incluyen sales de metales alcalinos o, más preferentemente, de amonio cuaternario de ácidos que contienen oxígeno, especialmente ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos que contienen fósforo tales como ácidos fosfórico, fosfónico y fosfínico y sus ésteres de alquilo. Los ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos que contienen fósforo pueden contener opcionalmente funcionalidad adicional de éster o amida como se describe en el documento US-A-4540781. Ejemplos adecuados de catalizadores de trimerización que comprenden sales de amonio cuaternario incluyen DABCO™ TMR, hidroxialquiltrialquilamónio carboxilatos, por ejemplo octilato de 2-hidroxipropiltrimetilamónio, formiato de 2-hidroxipropiltrimetilamónio, DABCO™ TMR-2, DABCO™ TMR-3, formiato de hidroxialquil-amónio, DABCO™ TMR-5, CURITHANE™ 52, ADDOCAT™ 1594, octilato de metiltrietilamónio, formiato de metiltrietilamónio, octilato de N-8-metil-1,8-diazabicyclo [5,4,0]-7-undeceno. Otros compuestos también pueden ser adecuados, por ejemplo, una N,N-dialquilacetacetamida, por ejemplo, N,N-dietilacetacetamida, o una 2,3-dialquiltetrahidropirimidina tal como la 2,3-dimetiltetrahidropirimidina. Otros compuestos también pueden ser adecuados, por ejemplo, una N,N-dialquilacetacetamida, por ejemplo, N,N-dietilacetacetamida, o una 2,3-dialquiltetrahidropirimidina tal como la 2,3-dimetiltetrahidropirimidina. El glicinato de sodio y otros compuestos de metales alcalinos también pueden ser adecuados. DABCO, CURITHANE y POLYCAT son marcas comerciales de Air Products Inc, JEFFCAT es una marca comercial de Huntsman Inc, ADDOCAT es una marca comercial de RheinChemie Group, TOYOCAT es una marca comercial de Tosoh Corporation.

15 Las cantidades relativas del compuesto organometálico y el cocatalizador (cuando están presentes) en la composición catalítica utilizada en la presente invención deberían ser tales que proporcionen un equilibrio optimizado de formación de uretano (es decir, actividad gelificante) y reticulación de manera que las proporciones utilizadas dependen de la naturaleza de los compuestos catalíticos utilizados, el poliol y el isocianato y las propiedades requeridas del producto terminado. Típicamente, las cantidades de compuesto organometálico y el cocatalizador en la composición catalítica utilizada en la presente invención son de 1 a 20 partes en peso (pbw) del compuesto organometálico y de 1 a 20 pbw del cocatalizador. Preferentemente, la cantidad relativa de compuesto organometálico con cocatalizador está en el intervalo de 1:10 a 2:1 (compuesto organometálico:cocatalizador expresado como relaciones en peso). El compuesto organometálico y el cocatalizador se mezclan preferentemente para formar una composición de catalizador mixta para usar en la presente invención, que está preferentemente en la fase líquida. Alternativamente, pero menos preferentemente, el compuesto organometálico y el cocatalizador se añaden a uno de los reactivos de poliuretano (es decir, la composición de poliol o el compuesto de poliisocianato) por separado.

20 La estabilidad de los compuestos de quelatos metálicos en el agua los hace adecuados para su uso en composiciones para la fabricación de poliuretanos en los que está presente el agua. Por ejemplo, el catalizador se puede incorporar en una composición de poliol que contiene cantidades significativas de agua añadida, especialmente cuando la composición se ha preparado para su uso en la fabricación de espumas o recubrimientos a base de agua. El uso de algunos aditivos en formulaciones de poliuretano, por ejemplo rellenos tales como el carbonato de calcio, a menudo incorpora agua en la composición.

25 Las composiciones *per se* para su uso en la fabricación de materiales de poliuretano que contienen el catalizador descrito anteriormente no entran dentro del ámbito de esta invención reivindicada. Tales composiciones comprenden al menos uno de un poliol y un poliisocianato, el catalizador y opcionalmente al menos otro aditivo. El poliol, el poliisocianato y los aditivos se analizan adicionalmente a continuación, no pretenden ser limitantes y son bien conocidos por cualquier persona experta en la formulación de composiciones de poliuretano.

30 Los catalizadores utilizados en la invención pueden suministrarse puros (particularmente cuando la composición es en sí misma un líquido) o suministrarse como una composición formulada que contiene un disolvente o diluyente, que puede estar presente en cantidades que representan hasta el 90 % del peso de la composición catalizadora total (es decir, que incluye el diluyente), más preferentemente hasta 50 % en peso. El disolvente o diluyente puede comprender agua, un alcohol, diol o poliol, otro disolvente prático o un aceite a base de glicerol, especialmente aceites derivados naturalmente como el aceite de ricino, el aceite de colza. Se puede usar cualquier otro diluyente que sea miscible con el poliol, poliisocianato o prepolímero usado en la formulación de poliuretano. En algunas formulaciones, se prefiere usar como diluyente un componente líquido que ya está presente o que sea compatible con los componentes de reacción de poliuretano, tal como un diol o poliol que puede funcionar como un extensor de cadena, por ejemplo 1,4-butanodiol o dietilenglicol. Los diluyentes preferidos incluyen 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, glicerol y aceites naturales tales como aceite de ricino y aceite de colza.

El proceso de la invención comprende la reacción entre una molécula funcionalizada con hidroxilo, tal como un polioliol, y una molécula funcionalizada con isocianato, tal como un poliisocianato para formar un poliuretano en forma de un elastómero, un adhesivo, una espuma, un material moldeable termoplástico, un recubrimiento o cualquier otra forma física útil. Esta reacción forma la base de muchos sistemas de poliuretano de dos componentes disponibles comercialmente.

El componente de polioliol puede ser cualquiera adecuado para la fabricación de poliuretanos e incluye poliéster-poliol, poliéster-amida-poliol, poliéter-poliol, politioéter-poliol, policarbonato-poliol, poliactal-poliol, poliolefinas-poliol, polisiloxano-poliol, dispersiones o soluciones de polímeros de adición o condensación en poliol. de los tipos descritos anteriormente, a menudo denominados poliol "poliméricos". Se ha descrito una variedad muy amplia de poliol en la técnica anterior y es bien conocida por el formulador de materiales de poliuretano.

Típicamente, se usa una mezcla de poliol para fabricar poliuretano que tiene propiedades físicas particulares. El polioliol o los poliol se seleccionan por tener un peso molecular, un tipo de esqueleto y una funcionalidad hidroxilo que se adapte a los requisitos del formulador. La composición de polioliol puede incluir un extensor de cadena, que a menudo es un diol de cadena relativamente corta tal como 1,4-butanodiol o dietilenglicol o un polietilenglicol de bajo peso molecular. Extensores de cadena alternativos en uso comercial, tal como las diaminas, por ejemplo MOCA (4,4-metilen-bis (2-cloroanilina)), también se puede usar.

Las composiciones de isocianato usadas para la fabricación de poliuretano adecuadas para su uso con los catalizadores de la presente invención pueden ser cualquier compuesto de poliisocianato orgánico o mezcla de compuestos de poliisocianato orgánico que sean comercialmente útiles para este propósito. Preferentemente el poliisocianato es líquido a temperatura ambiente. Los poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen diisocianatos, particularmente diisocianatos aromáticos e isocianatos de mayor funcionalidad. Ejemplos de poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen isocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona; e isocianatos aromáticos tales como diisocianato de m- y p-fenileno, toliol-2,4- y toliol-2,6-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, clorofenileno-2,4-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, difenileno-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-difenilo, 3-metildifenilmetano-4,4'-diisocianato y diisocianato de difeniléter; y diisocianatos cicloalifáticos tales como ciclohexano-2,4- y -2,3-diisocianato, 1-metilciclohexil-2,4- y -2,6-diisocianato y sus mezclas y bis-(isocianatociclohexil)metano y triisocianatos tales como 2, 4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4-triisocianatodifeniléter.

Se pueden usar poliisocianatos modificados que contienen grupos isocianurato, carbodiimida o uretonimina. El poliisocianato también puede ser un prepolímero terminado en isocianato preparado haciendo reaccionar un exceso de un diisocianato o un poliisocianato de funcionalidad superior con un polioliol, por ejemplo, un poliéter polioliol o un poliéster polioliol. El uso de prepolímeros es común en los sistemas de poliuretano disponibles comercialmente. En estos casos, los poliol ya pueden incorporarse en el isocianato o el prepolímero, mientras que otros componentes tales como extendedores de cadena, los poliol pueden mezclarse con la mezcla de prepolímero de isocianato antes de la polimerización.

Se pueden usar mezclas de isocianatos junto con la composición organometálica de la invención, por ejemplo, una mezcla de isómeros de diisocianato de toliol, tales como las mezclas disponibles comercialmente de los isómeros 2,4 y 2,6. También se puede usar una mezcla de diisocianatos di y superiores, tales como trímeros (isocianuratos) o prepolímeros. Las mezclas de poliisocianato pueden contener opcionalmente isocianatos monofuncionales tales como p-etil fenilisocianato.

El catalizador se agrega típicamente al polioliol antes de mezclar el componente de polioliol con el componente de isocianato para formar el poliuretano. La mezcla del catalizador y el componente de polioliol se puede almacenar después de mezclar y antes de usar para formar un poliuretano.

Una composición que contiene una composición catalizadora usada en la presente invención y un polioliol y compuestos reactivos con la misma pueden comprender además aditivos convencionales tales como modificadores de cadena, diluyentes, retardantes de llama, agentes de expansión, agentes de liberación, agua, agentes de acoplamiento, agentes conservantes lignocelulósicos, fungicidas, ceras, agentes de encolado, rellenos, colorantes, modificadores de impacto, tensioactivos, agentes tixotrópicos, retardantes de llama, plastificantes y otros aglutinantes. También pueden estar presentes catalizadores adicionales tales como catalizadores de soplado y catalizadores secundarios, por ejemplo aminas. La selección de estos y otros ingredientes para su inclusión en una formulación para una composición de poliuretano es bien conocida por la persona experta y puede seleccionarse para el propósito particular. Cuando se ha permitido que la mezcla cure, puede acondicionarse adicionalmente para permitir el curado posterior. Por lo general, esto ocurre cuando el artículo de poliuretano, el recubrimiento se ha endurecido a un estado en el que se puede manipular, desmoldar y luego se puede mantener a temperatura elevada, por ejemplo colocando en un horno, para desarrollar o mejorar las propiedades curadas completas del artículo.

El proceso de la presente invención es útil para la fabricación de espumas de poliuretano, artículos flexibles o rígidos, recubrimientos, adhesivos, elastómeros, selladores, poliuretanos termoplásticos y aglutinantes. Los catalizadores usados en la presente invención también pueden ser útiles en la preparación de prepolímeros de poliuretano, es decir, polímeros de uretano de peso molecular relativamente bajo que se suministran a los usuarios finales para curar en artículos de poliuretano o composiciones de peso molecular más alto.

Los catalizadores están típicamente presentes en la mezcla de isocianato y/o polioliol para dar una concentración en el intervalo de 1×10^{-4} a 10 % en peso, preferentemente hasta aproximadamente 2 % en peso basado en el peso del sistema de reacción total, es decir el peso total de los componentes de poliisocianato y polioliol.

La invención se describirá adicionalmente en los siguientes ejemplos.

5 **Ejemplo 1: Preparación de Ti(TOEED)**

Se añadieron 236 g (1 mol) de N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxietil)etilendiamina (THEED) (de Sigma-Aldrich/Fluka) a 284 g (1 mol) de tetra(isopropoxi)titanio (VERTEC™ TIPT, de Johnson Matthey Catalizadores) lentamente y con agitación, para dar una solución amarilla clara. El isopropanol producido en la reacción se eliminó por evaporación rotativa bajo presión reducida para dar un polvo amarillo pálido (280 g) de N,N,N',N'-tetrakis(2-etoxi)etilendiamina titanio (Ti(TOEED)).

El compuesto se disolvió en agua para formar una solución acuosa al 10 % p/p. La solución se hirvió durante una hora y luego se eliminó el agua por evaporación. Se encontró que el polvo amarillo pálido resultante era el mismo compuesto que el material de partida, mostrando que el compuesto era estable a la hidrólisis en las condiciones usadas. El polvo amarillo se recristalizó en cloroformo y se analizó usando ¹H-RMN, análisis elemental y una estructura cristalina determinada por cristalografía de rayos X.

El análisis de RMN arrojó los siguientes datos de desplazamiento químico (en relación con el tetrametilsilano (TMS), donde m indica un multiplete, que es consistente con la presencia de N,N,N',N'-tetrakis(2-etoxi)etilendiamina titanio:

¹H RMN (400 MHz); 4,86-4,72 (2H, m), 4,72-4,60 (2H, m), 4,60-4,52 (1H, m), 4,52-4,43 (1H, m), 4,16-4,08 (1H, m), 4,08-4,01 (1H, m), 3,64-3,52 (2H, m), 3,43-3,31 (2H, m), 3,31-3,16 (2H, m), 3,12-3,01 (1H, m), 2,97-2,71 (5H, m).

20 El análisis elemental arrojó los siguientes datos:

Encontrado: C, 42,43; H 7,19; N, 9,79 %.

Teórico para [Ti (THEED)]₂: C, 42,87; H 7,20; N, 10,00 %.

Contenido de Ti (% en peso): encontrado: 16,98 %, teórico para [Ti(TOEED)]₂: 17,08 %

25 La estructura cristalina se presenta en la Fig. 4. La estructura parece ser dimérica, que tiene dos centros de Ti unidos por dos átomos de oxígeno, designados O1 y O5 en el diagrama.

Ejemplo 2

Se disolvió Ti(TOEED) (0,513 g) en agua desionizada (1,212 g) y la suspensión se agitó durante 30 minutos a 60 °C hasta que se disolvió todo el sólido.

Ejemplo 3

30 Se disolvió Ti(TOEED) (0,512 g) en dietilenglicol (1,235 g) y la suspensión se agitó durante 60 minutos a 105 °C hasta que se disolvió todo el sólido.

Ejemplo 4

Se disolvió Ti(TOEED) (0,520 g) en etanol desnaturalizado (1,222 g) y la suspensión se agitó durante 30 minutos a 40 °C hasta que se disolvió todo el sólido.

35 **Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)**

Se añadió tetra(isopropoxi)titanio (1 mol, 284 g) a un matraz de evaporador rotatorio. A esto se le añadieron lentamente 2 moles de trietanolamina (TEA) (298 g) manteniendo la temperatura por debajo de 50 °C y la solución (Ti(TEA)(IPA)₂ + 2IPA) se mezcló durante 30 minutos a 40 °C.

Ejemplo 6 Uso de catalizador para preparar espuma de poliuretano

40 Se preparó una composición de polioliol como se muestra en la Tabla 1. La cantidad de agua añadida a la composición de polioliol fue suficiente para llevar la cantidad total de agua utilizada (incluida la contenida en la preparación del catalizador) a 2,7 partes.

45 La composición de polioliol se usó para hacer una espuma de poliuretano, ya sea inmediatamente después de su preparación o después de un período de tiempo almacenado a 25 °C. La espuma se preparó mezclando la composición de polioliol con 102,3 partes de un poliisocianato disponible comercialmente en una taza de 500 ml. La mezcla se eleva debido a la acción del catalizador de soplado y se convierte en una espuma a medida que el catalizador gelificante promueve la reacción del polioliol con el isocianato para formar un poliuretano. La reacción se estudia midiendo el tiempo

que tarda la espuma en llegar a la parte superior de la taza (parte superior del tiempo de taza), el tiempo en gel y el momento en que la espuma dejó de elevarse (final del tiempo de elevación).

5 Los resultados se muestran gráficamente en las figuras 1 a 3. En cada gráfico, el eje x muestra el tiempo en geli, el tiempo de la parte superior de la taza o el final del tiempo de elevación, según corresponda, y los tiempos más largos indican un catalizador menos reactivo. El eje y muestra el tiempo en horas durante el cual la composición de polioliol que contiene el catalizador se almacenó antes de mezclar con el poliisocianato. Cabe señalar que la temperatura ambiente no fue la misma durante la preparación de la espuma y la temperatura más cálida experimentada durante la prueba a las 240 horas ha aumentado la velocidad de las reacciones. El catalizador del Ejemplo 2 muestra un comportamiento muy consistente que es independiente del tiempo de almacenamiento. Esto indica que el catalizador es hidrolíticamente estable y, por lo tanto, puede usarse en composiciones que requieren una vida útil relativamente larga. Por el contrario, el catalizador de acetilacetato de titanio VERTEC TAA pierde actividad muy rápidamente y continúa volviéndose menos activo durante el almacenamiento en la composición de polioliol.

Tabla 1

| | Partes en peso | | | | |
|--|----------------|------|------|------|------|
| poliol amina/sacarosa x | 94,6 | | | | |
| Dimetiletilamina (DMEA) (catalizador de soplado) | 1,0 | | | | |
| Estabilizador de espuma de silicona | 1,7 | | | | |
| Agua total | 2,7 | | | | |
| Catalizador (Ejemplo 2) | 0,26 | | | | |
| Catalizador (Ejemplo 3) | | 0,26 | | | |
| Catalizador (Ejemplo 4) | | | 0,26 | | |
| Catalizador (Ejemplo 5) (Ejemplo Comparativo) | | | | 0,35 | |
| Catalizador (VERTEC™ TAA) | | | | | 0,24 |

15 **Ejemplo 7**

Se hizo reaccionar titanato de tetraisopropilo (VERTEC™ TIPT) con acetilacetona en la relación molar 1 TIPT: 2 acetilacetona. La reacción fue exotérmica y la solución se volvió naranja/amarilla. A esto se le añadió 1 mol de N,N,N',N'-tetra (hidroxipropil)etilendiamina y luego el complejo se calentó a 60 °C durante 30 minutos y se mezcló con 1,3 propanodiol a una relación en peso de 90 % de propano diol : Complejo metálico al 10 % para formar Cat 1. El complejo se usó como diluido en propanodiol para formar un elastómero de poliuretano solo o junto con un cocatalizador. El elastómero se hizo usando la siguiente receta.

(a) Se preparó una composición de polvol de acuerdo con la receta en la Tabla 2 y se dejó equilibrar durante 24 horas.

(b) Síntesis de prepolímero

25 Se preparó un prepolímero terminado en isocianato de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se colocó 4,4-MDI (1201,7 g) en un reactor y se calentó hasta líquido (aproximadamente 60 °C). Luego se añadieron 2000 MW de polipropilenglicol (793,3 g) al reactor a través de un embudo de goteo y el calor se mantuvo a 60 °C. La mezcla se calentó hasta que se produjo la exotermia y luego se calentó a 110 °C y se mantuvo a esa temperatura durante tres horas para producir un cuasi prepolímero: contenido calculado de NCO = 18,6 %, viscosidad calculada = 300 mPa·s. (300cps), en el que mPa·s. es milipascal-segundos.

30 Tabla 2

| Valor OH | compuesto | Partes en peso | % (poliol) | Temperatura de mezcla °C |
|----------|---------------------------|----------------|------------|--------------------------|
| 56 | *PPG 56-07 | 47 | 46,26 | 40 |
| 28 | *6 K triol | 47 | 46,26 | 40 |
| 1245 | 1,4-butanodiol | 6 | 5,91 | 40 |
| 0 | Tamiz molecular | 1,5 | 1,48 | 40 |
| 0 | Antiespumante de silicona | 0,1 | 0,10 | 40 |
| | TOTAL | 101,6 | 100,00 | |

* producto disponible comercialmente de Dow Chemical Company.

(c) Preparación de elastómero de poliuretano

Se preparó un elastómero de poliuretano haciendo reaccionar la composición de poliol descrita en (a) al prepolímero descrito en (b) en una relación de 101,6 partes en peso del poliol a 51,98 partes en peso del prepolímero. A entre 20 y 100 g del lado de poliol se añadió entre 0,3 y 0,7 % en peso (basado en el peso de poliol + catalizador) de la composición de catalizador que se muestra en la Tabla 2 y la mezcla se mezcló en un mezclador centrífugo durante 30 segundos. La cantidad correspondiente de prepolímero se añadió luego al poliol y se mezcló en un mezclador centrífugo durante otros 30 segundos. La mezcla de reacción se desgasificó al vacío. Una porción de la mezcla se vertió en un pequeño molde en forma de disco en una placa caliente a 80 °C y el resto en un vaso de plástico de 50 ml a temperatura ambiente (TA). El tiempo en gel se registró como el tiempo más temprano en que no se elimina material cuando se toca con una espátula.

Los resultados se muestran en la Tabla 3. El catalizador preparado en el ejemplo 7 se usó solo o como una mezcla con un catalizador de trimerización comercial P41 = POLYCAT™ 41 (1,3,5 tris(3- (dimetilamino)propil) hexahidro-s-triazina) o TMR³ = DABCO™ TMR-3 (un formiato de hidroxialquilamonio), ambos disponibles en Air Products. Se comparó un catalizador comercial que contenía mercurio, HgT535. Los resultados muestran que el uso de Cat 1 solo o en combinación con DABCO TMR-3 o POLYCAT 41 es efectivo en la producción de poliuretanos que tienen un tiempo en gelificación relativamente corto.

Tabla 3

| | Catalizador | % en peso en poliol | Tiempo en gel de placa caliente a 80 °C | Tiempo en gel TA |
|----|------------------------------------|---------------------|---|------------------|
| *A | Hg T535 | 0,7 | 4:00 | 9:00 |
| B | Cat 1 | 0,7 | 4:30 | 14:00 |
| *C | P41 | 0,4 | 4:30 | 20:00 |
| D | 70 % Cat 1 + 30 % P41 | 0,3 | 4:30 | 10:00 |
| *E | TMR ³ | 0,4 | 4:30 | 18:00 |
| F | 70 % Cat 1 + 30 % TMR ³ | 0,3 | 3:40 | 6:00 |

* En la tabla, A, C y E no son de acuerdo con la invención y se muestran solo con fines comparativos.

Ejemplo 8 Elastómero de polvuretano

5 Se prepararon muestras de elastómero de poliuretano para ensayos mecánicos haciendo reaccionar la composición de polioliol descrita en el Ejemplo 7 (a) al prepolímero descrito en el Ejemplo 7 (b) en una relación de 100 partes en peso del polioliol a 52 partes en peso del prepolímero (índice NCO: OH = 1,1). Entre 0,3-0,7 % en peso (basado en el peso de polioliol + catalizador) de la composición de catalizador que se muestra en la Tabla 4 se añadió a entre 20-100 g del lado de polioliol, y la mezcla se mezcló en un mezclador centrífugo durante 30 segundos. La cantidad correspondiente de prepolímero se añadió luego al polioliol y se mezcló en un mezclador centrífugo durante otros 30 segundos. La mezcla de reacción se desgasificó al vacío y se curó en un molde a temperatura ambiente. Las muestras fueron luego probadas usando un instrumento de prueba mecánica Instron™. Los resultados de 6 pruebas se promediaron y se representan gráficamente en las figuras 5 y 6, con elastómero hecho usando el catalizador que contiene mercurio que se muestra para comparación.

Tabla 4

| Composición | Catalizador | % de adición |
|--|------------------------------|--------------|
| G | Cat 1 | 0,5 |
| H | Cat 1:P41 70:30 | 0,1 |
| *I | P41 | 0,3 |
| J | Cat 1:TMR ³ 90:10 | 0,15 |
| *K | TMR ³ | 0,5 |
| *L | HgT535 | 0,2 |
| * Las composiciones I, K y L se muestran con fines de comparación. | | |

Ejemplo 9

15 Se añadió lentamente titanato de tetraisopropilo (TIPT) (28,42 g) a N,N,N',N' tetra (hidroxi-2-etil)etilendiamina (23,63 g) con mezclado constante. La mezcla se calentó y se produjo un líquido incoloro. Esta solución se diluyó luego en 1,4-butanodiol (16,73 g).

Ejemplo 10

20 Se añadió lentamente titanato de tetraisopropilo (28,42 g) a N,N,N',N' tetra (hidroxi-2-propil)etilendiamina (29,24 g) con mezclado constante. La mezcla se calentó y se produjo un líquido incoloro. Esta solución se diluyó luego en dietilenglicol (DEG) (22,34 g).

Ejemplo 11

25 Se añadió lentamente titanato de tetraisopropilo (28,42 g) a N,N,N',N' tetra (hidroxi-2-butil)etilendiamina (38,85 g) con mezclado constante. La mezcla se calentó y se produjo un líquido incoloro. Esta solución se diluyó luego en DEG (16,73 g).

Ejemplo 12

Se añadieron lentamente 44,3 g de una solución de n-propil zirconato en alcohol n-propílico (0,1 moles de zirconio) a N,N,N',N' tetra (hidroxi-2-etil)etilendiamina (23,631 g) con mezclado constante. La mezcla se calentó y se produjo un líquido incoloro. Esta solución se diluyó luego en 1,3 propanodiol (PDO) (12,07 g).

Ejemplo 13

30 Se añadieron lentamente 44,3 g de una solución de n-propil zirconato en alcohol n-propílico (0,1 moles de zirconio) a N,N,N',N' tetra (hidroxi-2-propil)etilendiamina (29,242 g) con mezclado constante. La mezcla se calentó y se produjo un líquido incoloro. Esta solución se diluyó luego en PDO (6,46 g).

Ejemplo 14 Ti (N,N,N',N'-(2-oxibutil)₃(2-hidroxibutil)etilendiamina) (pentanodionato)

5 Se añadió lentamente acetilacetona (1 equiv. 1,25 g) a la solución preparada en el Ejemplo 11 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido amarillo. Esta solución se diluyó luego además en DEG (13,75 g). Por 1 eq se quiere decir que la cantidad de acetilacetona añadida utilizada fue equivalente a 1 mol de acetilacetona por mol de titanio y "eq" como se usa en otras formulaciones en este documento tiene el mismo significado, por lo que la cantidad del compuesto agregado se calcula por mol de metal .

Ejemplo 15 Ti (N,N,N',N'-(2-oxipropil)₃(2-hidroxiopropil)etilendiamina) (pentanodionato)

Se añadió lentamente acetilacetona (3,2 eq, 4 g) a la solución preparada en el Ejemplo 10 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido amarillo. Esta solución se diluyó luego además en DEG (11 g).

Ejemplo 16

10 Se añadió lentamente acetilacetona (3,2 eq, 4 g) a la solución preparada en el Ejemplo 11 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido amarillo. Esta solución se diluyó luego además en DEG (11 g).

Ejemplo 17

Se añadió lentamente acetilacetona (3,2 eq, 4 g) a la solución preparada en el Ejemplo 13 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido amarillo. Esta solución se diluyó luego además en PDO (11 g).

15 **Ejemplo 18**

Se añadió lentamente acetoacetato de etilo (3,2 eq, 5,22 g) a la solución preparada en el Ejemplo 9 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido amarillo pálido. Esta solución se diluyó luego además en BDO (9,78 g).

Ejemplo 19

20 Se añadió lentamente acetoacetato de etilo (3,2 eq, 5,22 g) a la solución preparada en el Ejemplo 10 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido amarillo pálido. Esta solución se diluyó luego además en DEG (9,78 g).

Ejemplo 20

Se añadió lentamente ácido salicílico (3,2 eq, 5,52 g) a la solución preparada en el Ejemplo 9 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido viscoso rojo. Esta solución se diluyó luego además en BDO (9,48 g).

Ejemplo 21

25 Se añadió lentamente ácido salicílico (3,2 eq, 5,52 g) a la solución preparada en el Ejemplo 12 (10 g) con mezclado constante, produciendo un sólido blanco insoluble. Esta solución se diluyó luego además en DOP (9,48 g).

Ejemplo 22

Se añadió lentamente ácido mandélico (3,2 equiv., 6,09 g) a la solución preparada en el Ejemplo 10 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido incoloro. Esta solución se diluyó luego además en DEG (8,91 g).

30 **Ejemplo 23**

Se añadió lentamente ácido mandélico (3,2 equiv., 6,09 g) a la solución preparada en el Ejemplo 12 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido amarillo pálido. Esta solución se diluyó luego además en PDO (8,91 g).

Ejemplo 24

35 Se añadió lentamente ácido isoesteárico (3,2 equiv., 11,36 g) a la solución preparada en el Ejemplo 10 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido amarillo pálido. Esta solución se diluyó luego además en DEG (3,64 g).

Ejemplo 25

Se añadió lentamente fosfato de ácido butílico (3,2 equiv., 7,29 g) a la solución preparada en el Ejemplo 9 (10 g) con mezclado constante, produciendo lentamente un gel blanco. Esta solución se diluyó luego además en BDO (7,71 g).

Ejemplo 26

40 Se añadió lentamente 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (3,2 eq, 7,37 g) a la solución preparada en el Ejemplo 9 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido amarillo pálido. Esta solución se diluyó luego además en BDO (7,63 g).

Ejemplo 27

Se añadió lentamente 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (3,2 eq, 7,37 g) a la solución preparada en el Ejemplo 12 (10 g) con mezclado constante, produciendo un líquido amarillo pálido. Esta solución se diluyó luego además en DOP (7,63 g).

Ejemplo 28

- 5 Se añadió lentamente titanato de tetraisopropilo (3,66 g, 12,9 mmol) a N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxiopropil-etilendiamina (3,76 g, 12,9 mmol) seguido de acetilacetona (2,58 g, 25,8 mmol), con constante mezclando para producir un líquido amarillo. Luego se mezclaron 2,00 g de este líquido con aceite de ricino (18,00 g).

Ejemplo 29

Se repitió el Ejemplo 28 reemplazando el aceite de ricino con aceite de colza (18 g).

10 Ejemplo 30

Se mezclaron 10 g de Ti(TOPED) y 90 g de aceite de ricino para obtener un líquido naranja.

Ejemplo 31

Se mezclaron 10 g de Ti(TOPED) y 90 g de glicerol para obtener un líquido amarillo.

Ejemplo 32

- 15 Se añadió lentamente titanato de tetraisopropilo (3,66 g, 12,9 mmol) a N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxiopropil-etilendiamina (3,76 g, 12,9 mmol) con mezclado constante. Después de que los componentes reaccionaron completamente, se añadió acetilacetona (2,58 g, 25,8 mmol) para formar un líquido amarillo. Luego se mezclaron 2,00 g de este líquido con DEG (18 g) para hacer un catalizador.

Ejemplo 33

- 20 El ejemplo 32 se repitió reemplazando el DEG por PDO (18 g).

Ejemplo 34 Ensayo de estabilidad

Mezcla de polioles

Se preparó una mezcla de polioliol combinando los siguientes ingredientes:

| Componente | Partes en peso |
|---|----------------|
| Caradol™ 56-07 | 0,470 |
| Voranol™ EP1900 | 0,470 |
| 1,4-butanodiol | 0,060 |
| BYK™ 085 (un antiespumante de silicona) | 0,001 |

- 25 Caradol es una marca registrada de Shell Chemicals. Voranol es una marca registrada de Dow Chemical Company. BYK es una marca comercial de BYK-Chemie GmbH. La mezcla de polioliol contenía 853 ppm de agua.

Prepolímero

- 30 El MDI en escamas (4215 g) se calentó hasta 60 °C bajo nitrógeno y se dejó hasta que se fundió por completo. Luego se añadió lentamente Caradol 56-07 (2785 g) lentamente a través de un embudo de goteo y se dejó reaccionar durante 3 horas bajo nitrógeno, con agitación constante, para formar un prepolímero.

Procedimiento de prueba

- 35 Se añadió una cantidad de catalizador a 240 g de la mezcla de polioliol y se mezcló con un mezclador de laboratorio. Las cantidades utilizadas se muestran en la Tabla 5, expresadas como peso en gramos de composición tal como se preparó en el Ejemplo referenciado (incluyendo diluyente, si está presente) agregado y como un porcentaje en peso de esta composición en la mezcla de polioliol. La mezcla resultante se dividió en 4 macetas, cada una con 57,35 g, que se almacenaron a 60 °C. Después de 2,5 horas (2 macetas) o 7 días (2 macetas), la maceta se enfrió a 25 °C y se

añadió a 32,65 g del prepolímero a 25 °C y se mezcló en un mezclador centrífugo durante 30 segundos a 3000 rpm. Luego se midió el tiempo en gelificación usando un temporizador de gel Gardco™ GT-S-220.

Tabla 5

| Catalizador | % de cantidad (g) | Tiempo promedio de gel después de 2.5 horas. (GT1) | Tiempo promedio de gel después de 7 días (GT2) | $\frac{GT2-GT1}{GT1} * 100$ |
|-------------|-------------------|--|--|-----------------------------|
| | | (segundos) | (segundos) | (%) |
| VERTEC TAA | 0,08 % (0,19g) | 452 | 2797 | 519 |
| Ejemplo 10 | 0,4 % (0,96g) | 266 | 326 | 22,6 |
| Ejemplo 11 | 0,4 % (0,96g) | 358 | 421 | 17,76 |
| Ejemplo 13 | 3,8 % (9,0g) | 250 | 307 | 22,85 |
| Ejemplo 14 | 2,0 % (4,8g) | 242 | 211 | -12,63 |
| Ejemplo 15 | 0,4 % (0,96g) | 724 | 577 | -20,30 |
| Ejemplo 18 | 1,1 % (2,4g) | 108 | 152 | 41,4 |
| Ejemplo 24 | 1,1 % (2,4g) | 232 | 280 | 20,69 |

- 5 Los tiempos de gel, que se muestran en la Tabla 5, se toman desde el momento en que se inició la mezcla centrífuga y son el tiempo promedio de gel de 2 recipientes de mezcla de poliol + catalizador. VERTEC™ TAA también se utilizó como catalizador de comparación. La variación en el tiempo en gelificación entre el poliol almacenado durante 2,5 horas (GT1) y el poliol almacenado durante 7 días (GT2) se muestra como $(GT2 - GT1) * 100 / GT1$. Una pequeña variación indica que el catalizador se ha mantenido estable durante el período de almacenamiento de 7 días y es capaz de producir tiempos de gel similares a los administrados después de solo 2,5 horas de almacenamiento en el poliol.

Ejemplo 35

- 15 Se mezclaron 7,0 g del catalizador preparado en el Ejemplo 33 con 3,0 g de DABCO TMR-3 para formar un líquido amarillo claro. La composición catalítica resultante se usó a una concentración de 0,1 % (0,059 g) en el poliol (59,2 g) que se hizo reaccionar con el prepolímero (30,8 g) a una temperatura inicial de 36,6 °C. El tiempo en gel se midió como 300 segundos.

Ejemplo 36

- 20 Se mezclaron 8,0 g del catalizador preparado en el Ejemplo 33 con 2,0 g de DABCO TMR-3 para formar un líquido amarillo claro. La composición catalítica resultante se usó a una concentración de 0,11 % (0,065 g) en el poliol (59,2 g) que se hizo reaccionar con el prepolímero (30,8 g) a una temperatura inicial de 38,6 °C. El tiempo en gel se midió como 300 segundos.

Ejemplo 37

- 25 Se mezclaron 9,0 g del catalizador preparado en el Ejemplo 33 con 1,0 g de DABCO TMR-3 para formar un líquido amarillo claro. La composición catalítica resultante se usó a una concentración de 0,15 % (0,089 g) en el poliol (59,2 g) que se hizo reaccionar con el prepolímero (30,8 g) a una temperatura inicial de 36,0 °C. El tiempo en gel se midió como 390 segundos.

Ejemplo 38

Se mezclaron 9,0 g del catalizador del Ejemplo 32 con 1,0 g de DABCO™ TMR-3 para formar un líquido amarillo claro y se analizó la composición catalítica resultante. Las propiedades se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 39

5 Se mezclaron 8,0 g del catalizador del Ejemplo 32 con 2,0 g de Polycat™ 41 para formar un líquido rojo que se analizó. Las propiedades se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

| Propiedad | Catalizador + TMR ³ | Catalizador + P41 |
|---|--------------------------------|-------------------|
| Gravedad específica @ 25 °C (g ml ⁻¹) | 1,140 | 1,071 |
| Viscosidad (cP) | 38,9 | 70,2 |
| pH (10 % en agua) | 4,0 | 9,0 |
| Punto de inflamación (°C) | 57 | 64 |

Ejemplo 40

10 Se mezclaron 0,54 g del catalizador preparado en el Ejemplo 28 y 0,06 g de TMR³ con 300 g del lado de polioliol de una formulación comercial de elastómero de poliuretano de 2 partes. El polioliol contenía 0,18 % del catalizador 28 y 0,02 % de TMR³. El polioliol se mezcló con el lado isocianato de la formulación para formar un elastómero de poliuretano.

Ejemplo 41

15 Se mezclaron 2,4 g del catalizador preparado en el Ejemplo 28 con 0,6 g de P41 y 12,0 g de aceite de ricino y la composición de catalizador resultante se mezcló con 300 g del lado de polioliol de una formulación comercial de elastómero de poliuretano de 2 partes. El polioliol se mezcló con el lado isocianato de la formulación para formar un elastómero de poliuretano.

Ejemplo 42

20 Se mezclaron 0,54 g del catalizador preparado en el Ejemplo 29 y 0,06 g de TMR³ con un poliéter polioliol. La mezcla de polioliol resultante contenía 0,18 % del catalizador 28 y 0,02 % de TMR³. El polioliol se mezcló con una formulación de poliisocianato y se curó para formar un elastómero de poliuretano.

Ejemplo 43

Las composiciones de catalizador preparadas en los Ejemplos 28, 29, 30 y 31 se mezclaron cada una por separado con un polioliol. Cada mezcla de polioliol se usó con éxito para formar un elastómero de poliuretano por reacción con un poliisocianato.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar un compuesto de poliuretano mezclando juntos

- A) un poliol,
 B) un compuesto de poliisocianato y
 5 C) un catalizador, y

permitiendo que la mezcla cure para formar un poliuretano,
 en el que dicho catalizador comprende

- a) un compuesto organometálico que es un complejo de:
 i) un metal seleccionado de Ti, Zr, Hf, o Al, y
 10 ii) un ligando orgánico multidentado,

CARACTERIZADO PORQUE

dicho ligando orgánico multidentado tiene

- (a) un número de sitios de donantes aniónicos = x; y
 (b) un número de sitios donantes neutrales, capaces de formar un enlace coordinado con el metal, = y;

15 en el que $x + y =$ de 5 a 8 y x es de 2 a 4;

dicha molécula de ligando orgánico multidentado tiene un tamaño y una conformación para permitir que cada uno de los sitios donantes aniónicos y sitios donantes neutros formen un enlace con el mismo átomo metálico;

dicho ligando orgánico multidentado se deriva de un compuesto formador de ligando que tiene la siguiente fórmula:



20 en la que:

Y se selecciona de P y N;

cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido;

cada z es independientemente 1, 2, 3 o 4;

25 x representa el menor número de átomos de C entre los átomos de Y y es 2 o 3;

cada w es independientemente 0 o 1;

en la que para fabricar un compuesto de poliuretano (a), el catalizador se mezcla primero con el poliol para formar una composición de poliol, y (b) la composición de poliol se hace reaccionar luego mezclando con el compuesto de poliisocianato.

30 2. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que cada z es 2 o 3.

3. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que x y cada z es 2.

4. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que $w = 0$.

5. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto formador de ligando se selecciona de

35 N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiethyl)etilendiamina,

N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiiproyl)etilendiamina, o

N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiibutil)etilendiamina.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto organometálico tiene la siguiente fórmula II

(Fórmula II)
$$M(\text{HO}(\text{OC})_w(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_a(\text{O}(\text{OC})_w(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_b\text{Y}-(\text{CR}^3\text{R}^4)_x-\text{Y}((\text{CR}^1\text{R}^2)_z(\text{CO})_w\text{O})_c((\text{CR}^1\text{R}^2)_z(\text{CO})_w\text{OH})_d$$

en la que

M es un átomo de metal seleccionado de Ti, Zr, Hf, o Al,

5 Y se selecciona de P y N,

cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido,

d y a son cada uno 0 o 1,

b y c son cada uno 1 o 2,

10 b + c = la valencia de M,

a+b+c+d = 4,

cada z es independientemente 1, 2, 3 o 4,

x representa el menor número de átomos de C entre los átomos de Y y es 2 o 3, y

cada w es independientemente 0 o 1.

15 7. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, en el que el compuesto organometálico está en forma hidratada.

8. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 7, en el que el compuesto organometálico hidratado tiene una fórmula

$$M(\text{HO}(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_a(\text{O}(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_b\text{Y}-(\text{CR}^3\text{R}^4)_x-\text{Y}((\text{CR}^1\text{R}^2)_z\text{O})_c((\text{CR}^1\text{R}^2)_z\text{OH})_d.n\text{R}^5\text{OH}$$

20 en la que

M es un átomo de metal seleccionado de Ti, Zr, Hf, o Al,

Y se selecciona de P y N,

cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido,

25 d y a son cada uno 0 o 1,

b y c son cada uno 1 o 2,

b + c = the valency of M,

a+b+c+d = 4,

cada z es independientemente 1, 2, 3 o 4,

30 x representa el menor número de átomos de C entre los átomos de Y y es 2 o 3,

n = 1 o 2,

R⁵ es hidrógeno.

9. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-5 y 7, en el que el compuesto organometálico comprende al menos un ligando quelante adicional.

35 10. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 9, en el que dicho compuesto organometálico comprende un compuesto de fórmula:

$$M(\text{HO}(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_a(\text{O}(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_b\text{Y}-(\text{CR}^3\text{R}^4)_x-\text{Y}((\text{CR}^1\text{R}^2)_z\text{O})_c((\text{CR}^1\text{R}^2)_z\text{OH})_d(\text{L})_n$$

en la que

M es un átomo de metal seleccionado de Ti, Zr, Hf, o Al,

Y se selecciona de P y N,

cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de H, alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido,

d y a son cada uno 0 o 1,

5 b y c son cada uno 1 o 2,

b + c = the valency of M,

a+b+c+d = 4,

cada z es independientemente 1, 2, 3 o 4,

x representa el menor número de átomos de C entre los átomos de Y y es 2 o 3,

10 n = 1 o 2,

L es un ligando monodentado o bidentado.

11. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 10, en el que dicho al menos un ligando quelante adicional se deriva de uno o más del grupo seleccionado de beta-dicetonas, beta-cetoésteres, beta-cetoamidas, fosfatos ácidos, ésteres de fosfato, ácidos sulfónicos orgánicos, ácido fosfórico, ácidos carboxílicos orgánicos, fenoles y alfa-hidroxiácidos.

12. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que está presente un cocatalizador, siendo dicho cocatalizador un catalizador de trimerización de poliisocianato eficaz.

13. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 12, en el que dicho cocatalizador comprende una amina, un metal alcalino o una sal de amonio cuaternario de un ácido que contiene oxígeno o un éster alquilo del mismo, una N,N-dialquilacetamida, una 2,3-dialquiltetrahidropirimidina o glicinato de sodio.

14. Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que Y representa un átomo de nitrógeno.

Fig 1 Tiempo en Gel

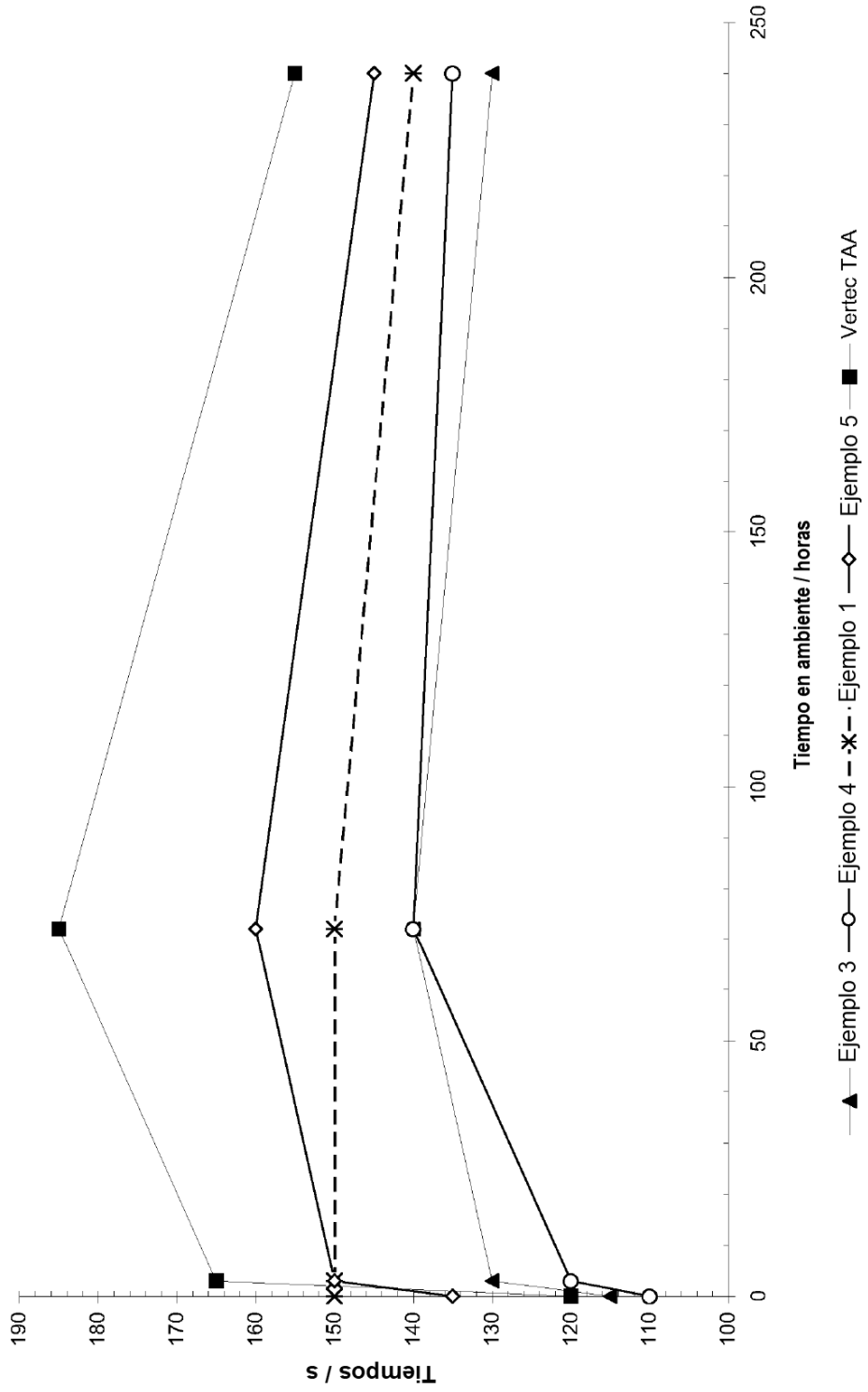


Fig. 2 : Parte superior de la taza

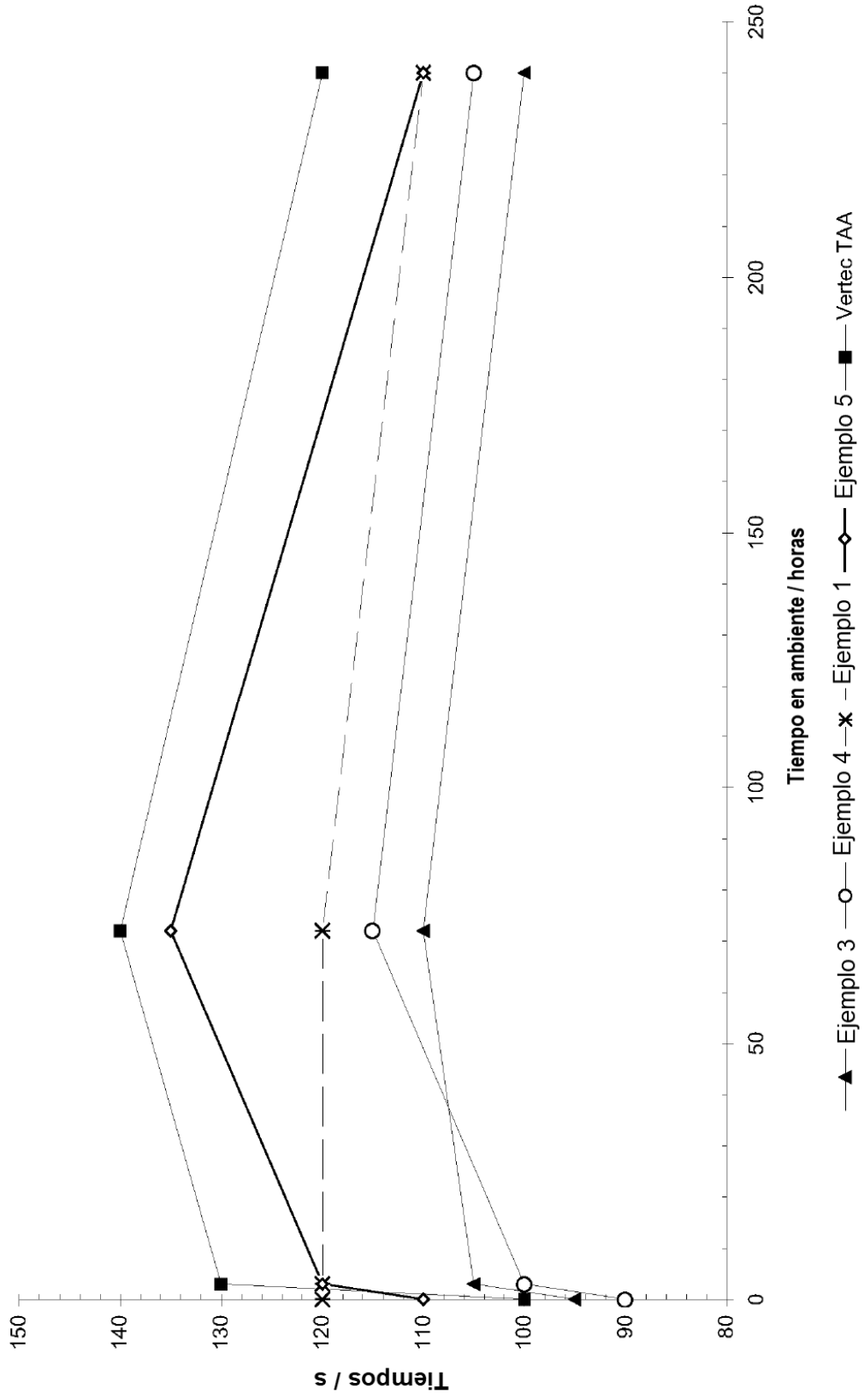


Fig. 3: Final de la elevación

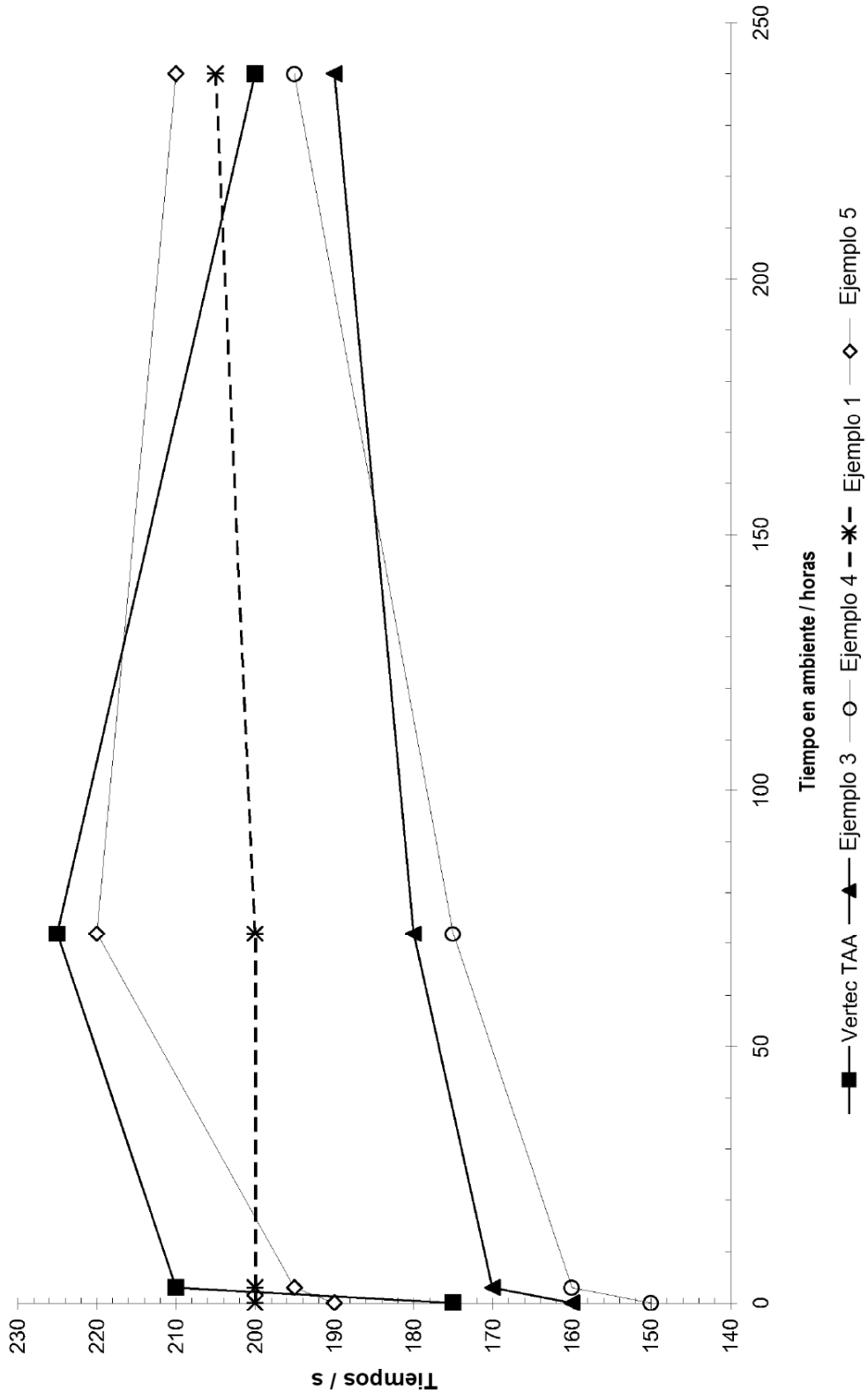


Figura 4

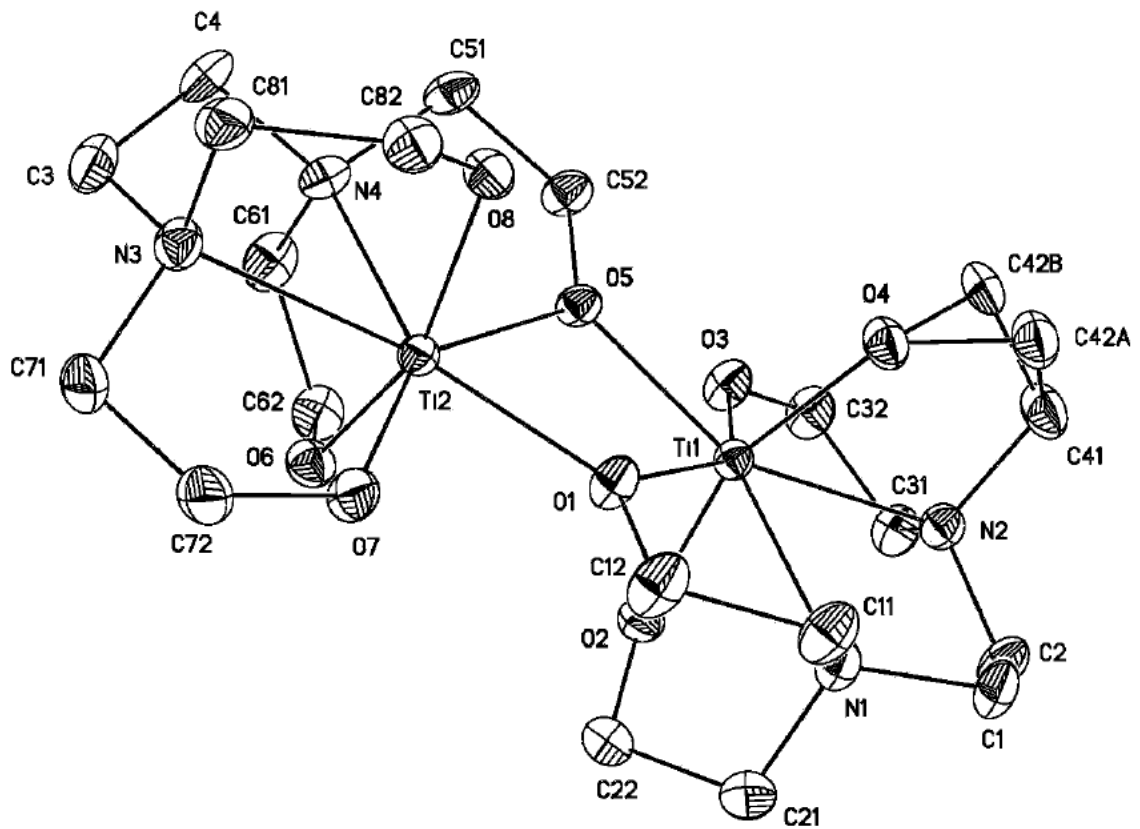


Figura 5

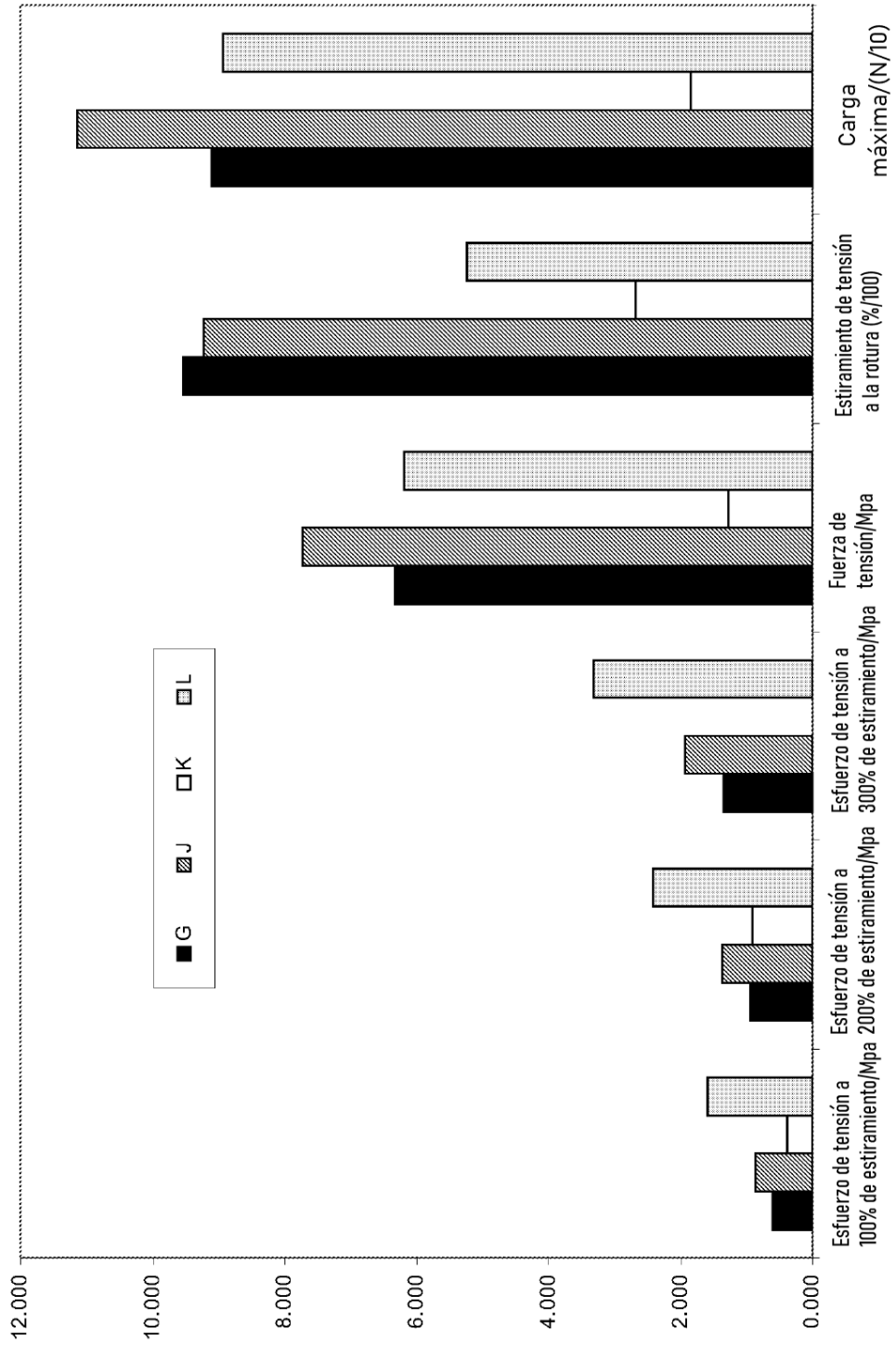


Figura 6

