



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 336 241**

51 Int. Cl.:
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06707869 .1**
96 Fecha de presentación : **27.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1861447**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2007**

54 Título: **Compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona, proceso de producción y utilización de los mismos.**

30 Prioridad: **23.03.2005 DE 10 2005 013 329**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.04.2010

73 Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es: **Spyrou, Emmanouil;**
Weihrauch, Thomas y
Mindach, Lutz

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 336 241 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).

ES 2 336 241 T3

DESCRIPCIÓN

Compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona, proceso de producción y utilización de los mismos.

5 La invención se refiere a compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona, un proceso para su producción y su utilización.

Se conocen compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona.

10 En DE 101470 se describen productos de reacción de diisocianatos aromáticos que contienen grupos uretdiona y compuestos hidroxilados difuncionales.

15 En DE 952940, DE 968566 y DE 11 53 900 se describen productos de reacción de diisocianatos, diisocianatos que contienen grupos uretdiona y compuestos hidroxilados difuncionales.

DE 2044838 reivindica la reacción ulterior de composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona con poliaminas.

20 El documento DE 2221170 describe la reacción de composiciones de poliuretano que contienen grupos uretdiona terminadas en NCO con diaminas en las que se conservan los grupos uretdiona.

25 DE 2420475 contiene la descripción de un proceso para la producción de reticuladores de barnices en polvo, que están constituidos por diisocianatos que contienen grupos uretdiona, diisocianatos y compuestos hidroxilados difuncionales.

30 En el documento EE.UU. 4.496.684 se mencionan productos de reacción de diisocianatos que contienen grupos uretdiona y compuestos hidroxilados difuncionales, que según se dice se reticulan a continuación con anhídridos de ácido.

Un proceso para la producción de compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona se describe en EP 269943.

35 En EP 601793 se describen adhesivos de un solo componente constituidos por poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, poliisocianatos y polioles.

EP 640634 describe compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona que contienen adicionalmente grupos isocianurato.

40 En el documento EP 1063251 se describe un proceso para la producción de compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona. En este caso se mezclan poliisocianatos y diisocianatos que contienen grupos uretdiona.

45 Todos estos procesos de producción y productos tienen en común que, durante la producción sin disolvente a temperaturas relativamente altas (>50°C) el empleo de catalizadores convencionales, v.g. dilaurato de dibutilestano (DBTL), para aceleración de la reacción, conduce a reacciones secundarias indeseables (alofanatos). Los alofanatos formados en este caso aumentan la viscosidad de la masa fundida de los compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona que se forman, destruyéndose al mismo tiempo la valiosa uretdiona reactiva. El aumento de la viscosidad de la masa fundida afecta a la susceptibilidad de transformación de tales sistemas, v.g. en el empleo como endurecedores de barnices en polvo. Los endurecedores de barnices en polvo altamente viscosos se mezclan difícilmente con otros componentes de los barnices en polvo, y conducen a irregularidades en la superficie del barniz debido a una fluidez insuficiente.

50 El objetivo de esta invención fue encontrar compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona que exhiben viscosidades de masa fundida claramente inferiores, así como un proceso para su producción.

55 Sorprendentemente, se encontró que los catalizadores correspondientes a la invención en el caso de la producción sin disolvente a temperaturas superiores a 50°C de compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona conducen a viscosidades de masa fundida claramente inferiores. Claramente inferiores significa que la viscosidad de la masa fundida del producto formado en comparación con el dilaurato de dibutilestano empleado comercialmente en condiciones iguales por lo demás (temperaturas y tiempos de reacción) se reduce al menos en un 50%. La viscosidad de la masa fundida depende de la temperatura de transición vítrea. Existen productos de venta en el mercado con Tg reducida (40-50°C) (viscosidad 30-300 Pas a 120°C) así como productos con Tg más alta (70-80°C) (viscosidad 3000-18.000 Pas a 120°C). La viscosidad básica de estos productos es ya espectacularmente diferente. Sin embargo, en comparación con el modo de producción convencional puede contarse en todos los casos con una disminución clara de la viscosidad de la masa fundida

ES 2 336 241 T3

Son objeto de la invención compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona obtenidos por transformación sin disolvente a temperaturas superiores a 50°C de

- 5 A) al menos un poliisocianato alifático, (ciclo-)alifático y/o cicloalifático que contiene grupos uretdiona con al menos dos grupos NCO y
- B) al menos un poliol monómero, oligómero y/o polímero que contiene al menos dos grupos OH;
- 10 C) en presencia de compuestos orgánicos de bismuto de composición R_nBiX_m (I) en la cual significan R = resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y X = resto carboxilato de un ácido monocarboxílico con 1 a 20 átomos de carbono, y $n = 0-2$; $m = 1-3$ y $n + m = 3$;
- en una concentración de 0,001 a 3% referida a la masa total;
- 15 D) y opcionalmente otros monoalcoholes, monoaminas, di-aminas seleccionadas de dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, hexametenodiamina, y/o agentes formadores de bloques;
- 20 E) y/u opcionalmente otros poliisocianatos aromáticos, alifáticos, (ciclo-)alifáticos y/o cicloalifáticos;
- pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos.

Los compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona correspondientes a la invención poseen por regla general viscosidades, que son 50% menores que las de los productos conocidos hasta ahora, comprendidas normalmente en el intervalo de 30 Pas (Tg 40°C) a 18.000 Pas (Tg 80°C), medidas en todos los casos a 120°C.

Los materiales de partida para los poliisocianatos A) que contienen grupos uretdiona son poliisocianatos alifáticos, (ciclo-)alifáticos y/o cicloalifáticos que contienen al menos dos grupos NCO, empleándose de modo particularmente preferible: isoforonadiisocianato (IPDI), hexametenodiisocianato (HDI), diisocianatodieciclohexilmetano (H_{12} MDI), 2-metilpentanodiisocianato (MPDI), 2,2,4-trimetilhexametenodiisocianato/2,4,4-trimetil-hexametenodiisocianato (TMDI), norbornanodiisocianato (NBDI).

Se prefieren muy particularmente IPDI, HDI y H_2 MDI.

Poliisocianatos que contienen grupos uretdiona son muy conocidos y se describen por ejemplo en los documentos EE.UU. 4.476.054, EE.UU. 4.912.210, EE.UU. 4.929.724 y EP 417603. Una ojeada amplia acerca de procesos industrialmente relevantes para la dimerización de isocianatos a uretdionas proporciona la publicación J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200. Por regla general, la transformación de isocianatos en uretdionas se realiza en presencia de catalizadores de dimerización solubles, como p.ej. dialquil-aminopiridinas, trialquilfosfinas, triamidas de ácido fosforoso, derivados de triazol o imidazoles. La reacción - que se realiza opcionalmente en disolventes, pero preferiblemente en ausencia de disolventes - se para al alcanzarse una conversión deseada por adición de venenos al catalizador. El isocianato monómero en exceso se separa a continuación por evaporación de recorrido corto. Si el catalizador es suficientemente volátil, la mezcla de reacción puede liberarse del catalizador en el curso de la separación del monómero. En este caso puede renunciarse a la adición de venenos del catalizador.

La dimerización de H_2 MDI se describe resumidamente por primera vez en WO 04005363 y WO 04005364.

Como compuestos B) son apropiados todos los polioles empleados habitualmente en la química de los poliuretanos (polioles son todos aquellos compuestos que contienen al menos dos grupos alcohol) que tienen como mínimo un peso molecular de 32.

En cuanto a los dioles monómeros, se trata por ejemplo de etilenglicol, trietilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 3-metilpentanodiol-1,5, neopentilglicol, 2,2,4-(2,4,4)-trimetilhexanodiol así como neopentilglicolésteres del ácido hidroxipiválico.

En el caso de los trioles monómeros se trata por ejemplo de trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, trimetiloletano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, tris(β -hidroxietil)-isocianurato, pentaeritrita, manita o sorbita.

Son también apropiados polioles, que contienen otros grupos funcionales (oligómeros o polímeros). En este caso se trata de los poliésteres, policarbonatos, policaprolactonas, poliéteres, politioéteres, poliesteramidas, poliuretanos o poliacetales conocidos en sí mismos que contienen grupos hidroxilo. Éstos tienen un peso molecular medio numérico de 134 hasta 3500.

Los polioles se utilizan solos o en mezclas.

En cuanto a los catalizadores C) se trata de compuestos orgánicos de bismuto de la composición R_nBiX_m (I),

ES 2 336 241 T3

en la cual significan R = resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y X = resto carboxilato de un ácido carboxílico con 1 a 20 átomos de carbono y $n = 0-2$; $m = 1-3$ y $n + m = 3$.

5 Como catalizador es apropiado, v.g. bismutotris(neodecanoato). Este catalizador puede emplearse opcionalmente disuelto en un ácido carboxílico. P.ej. se disuelve bismutotris(neodecanoato) por regla general en un exceso de ácido neodecanoico y se vende como COSCAT 83 (Erbslöh).

10 En cuanto a los compuestos D) se trata de alcoholes monómeros monofuncionales, de aminas monómeras mono- o difuncionales y/o de agentes formadores de bloques. Por ejemplo, son apropiados a este fin metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isómeros e hidroximetilciclohexanol. Adicionalmente, dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina y hexametileno-

15 que se disocian de nuevo a temperaturas inferiores a 200°C, como p.ej. metiletilcetoxima, acetoxima, fenol, ϵ -caprolactama, 1,2,4-triazol, 2,5-dimetilpirazol, dietiléster del ácido malónico, éster etílico del ácido acetalacético o diisopropilamina.

20 Como poliisocianatos E) son apropiados poliisocianatos aromáticos, alifáticos, (ciclo)-alifáticos y/o cicloalifáticos que contienen al menos dos grupos NCO, empleándose de modo particularmente preferible: isoforonadiisocianato (IPDI), hexametilendiisocianato (HDI), diisocianatodiclohexilmetano (H_{12} MDI), 2-metilpentano-diisocianato (MPDI), 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato/2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato (TMDI), norbornandiisocianato (NBDI), toluidendiisocianato (TDI), y/o metilendifenildiisocianato (MDI), así como tetrametilxilendiisocianato (TMXDI). Se prefieren muy particularmente IPDI, HDI y H_{12} MDI. Adicionalmente, los poliisocianatos E) pueden

25 contener otros grupos funcionales como p.ej. isocianuratos, biurets o alofanatos.

La transformación de los poliisocianatos A) que llevan grupos uretdiona y opcionalmente poliisocianatos E) en los compuestos de poliadición correspondientes a la invención comprende la reacción de los grupos NCO libres de A) y

30 opcionalmente E) con compuestos que contienen hidrógeno activo de B) y opcionalmente D).

Objeto de la invención es también un proceso para la producción continua y sin disolventes de compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona obtenidos por transformación sin disolvente a temperaturas superiores a 50°C de

35 A) al menos un poliisocianato alifático, (ciclo)-alifático y/o cicloalifático que contiene grupos uretdiona con al menos dos grupos NCO y

B) al menos un poliol monómero, oligómero y/o polímero que tiene al menos dos grupos OH;

40 C) en presencia de compuestos orgánicos de bismuto de la composición R_nBiX_m (I) en la cual significan R = resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y X = resto carboxilato de un ácido monocarboxílico con 1 a 20 átomos de carbono y $n = 0-2$; $m = 1-3$ y $n + m = 3$;

45 en una concentración de 0,001 a 3% referida a la masa total;

D) y opcionalmente otros monoalcoholes, monoaminas, di-aminas seleccionadas de dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, hexametilendiisocianato, y/o agentes de formación de bloques;

50 E) y/u opcionalmente otros poliisocianatos aromáticos, alifáticos, (ciclo)-alifáticos y/o cicloalifáticos;

pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos,

55 en un extrusor, tubo de corriente, amasadora intensiva, mezclador intensivo o mezclador estático por mezcla intensiva y reacción de corta duración con aporte de calor a temperaturas $>50^\circ\text{C}$ y aislamiento subsiguiente del producto final por enfriamiento rápido.

El principio del proceso estriba en que la transformación de los compuestos de partida tiene lugar de manera continua, particularmente en un extrusor, tubo de corriente, amasadora intensiva, mezclador intensivo o mezclador estático por mezcla intensiva y reacción breve con aporte de calor. Esto significa que el tiempo de residencia de los materiales de partida en los equipos arriba mencionados tiene habitualmente una duración de 3 segundos a 15 minutos, preferiblemente 3 segundos a 5 minutos, y de modo particularmente preferido 5 a 180 segundos. Las sustancias reaccionantes se hacen reaccionar en este caso brevemente con aporte de calor a temperaturas de 50°C a 325°C, preferiblemente de 50 a 250°C y de modo muy preferible de 70 a 220°C. Dependiendo de la clase de los materiales de partida y de los productos finales, estos valores para tiempo de residencia y temperatura pueden adoptar también otros intervalos preferidos. Opcionalmente está conectada aguas abajo una post-reacción continua. Por enfriamiento rápido subsiguiente se consigue obtener el producto final.

ES 2 336 241 T3

Como equipos son particularmente apropiados para el proceso correspondiente a la invención extrusores tales como extrusores de un solo tornillo o de varios tornillos sin fin, particularmente extrusores de dos tornillos sin fin, extrusores de rodillos planetarios o extrusores anulares, tubos de corriente, amasadoras intensivas, mezcladores intensivos, o mezcladores estáticos, y se utilizan preferiblemente.

5

Los compuestos de partida se dosifican en los equipos, por regla general en corrientes de producto separadas. En el caso de más de dos corrientes de producto, éstas pueden añadirse también en paquetes. Materiales de partida distintos que contienen grupos hidroxilo pueden reunirse en una sola corriente de producto. Asimismo, es posible añadir adicionalmente a esta corriente de productos catalizadores y/o aditivos como agentes de dispersión, o estabilizadores. Asimismo, los poliisocianatos así como la o las uretdionas de poliisocianatos, pueden reunirse con los catalizadores y/o aditivos como agentes de dispersión o estabilizadores en una sola corriente de producto. Las corrientes de materiales pueden dividirse también y añadirse de este modo en diferentes proporciones en puntos diversos de los equipos. De este modo se ajustan de manera controlada los gradientes de concentración, lo que puede conducir a la culminación de la reacción. Los puntos de entrada de las corrientes de productos en el orden de sucesión pueden manipularse de modo variable y desplazarse temporalmente.

15

Para la reacción previa y/o la culminación de la reacción pueden combinarse también varios equipos.

La refrigeración post-conectada a la reacción rápida puede estar integrada en la zona de reacción, en forma de una realización con cárteres múltiples, como en el caso de los extrusores o máquinas Conterna. Pueden emplearse adicionalmente: haces tubulares, serpentines de tubos, cilindros de refrigeración, transportadores neumáticos, cintas transportadoras de metal y baños de agua, con y sin granuladores post-conectados.

20

La confección se lleva, dependiendo de la viscosidad del producto abandona la amasadora intensiva o la zona de post-reacción, inmediatamente a una temperatura apropiada por refrigeración adicional mediante aparatos respectivos mencionados anteriormente. A continuación tiene lugar la transformación en pastillas o una trituración hasta un tamaño de partícula deseado por medio de quebrantadoras de cilindros, molinos de púas, molinos de martillos, rodillos de escamas, granuladores de cordón (p.ej. en combinación con un baño de agua), otros granuladores o medios análogos.

25

Objeto de la invención es también el empleo de los compuestos de poliadicción de baja viscosidad correspondientes a la invención que contienen grupos uretdiona en poliuretanos termoplásticos (TPU) y composiciones de moldeo, barnices en polvo de poliuretano y adhesivos PUR.

30

Objeto de la invención son también composiciones de moldeo de poliuretanos termoplásticos, donde las composiciones de moldeo contienen compuestos de poliadicción de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona, obtenidos por transformación sin disolvente a temperaturas superiores a 50°C de

35

A) al menos un poliisocianato alifático, (ciclo-)alifático y/o cicloalifático que contiene grupos uretdiona que tiene al menos dos grupos NCO y

40

B) al menos un polioliol monómero, oligómero y/o polímero que tiene al menos dos grupos OH;

45

C) en presencia de compuestos orgánicos de bismuto de la composición R_nBiX_m (I) en la cual significan R = resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y X = resto carboxilato de un ácido monocarboxílico con 1 a 20 átomos de carbono, $n = 0-2$; $m = 1-3$ y $n + m = 3$;

en una concentración de 0,001 a 3% referida a la masa total;

50

D) y opcionalmente otros monoalcoholes, monoaminas, di-aminas seleccionadas de dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, hexametenodiamina, y/o agentes formadores de bloques;

55

E) y/u opcionalmente otros poliisocianatos aromáticos, alifáticos, (ciclo-)alifáticos y/o cicloalifáticos;

pudiendo estar contenidos otros polímeros, adyuvantes y/o aditivos.

A tal efecto, los compuestos de poliadicción que contienen grupos uretdiona correspondientes a la invención pueden mezclarse con polímeros, opcionalmente con policarbonatos, copolímeros de acrilonitrilo, polímeros acrilonitrilobutadieno-estireno, composiciones de moldeo de acrilonitrilo-estireno-caucho acrílico, copolímeros de etileno y/o polipropileno así como ácido acrílico o ácido metacrílico o sales de sodio o Zn de los mismos y copolímeros de etileno y/o propileno así como ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico, y adyuvantes y aditivos como p.ej. estabilizadores UV y antioxidantes.

60

Las composiciones de moldeo correspondientes a la invención pueden producirse por mezcla del granulado de TPU producido según el proceso conocido en principio con los aditivos respectivos y se transforman en forma de composiciones por reextrusión del modo conocido por los expertos. A continuación, la composición de moldeo obtenida puede granularse y transformarse por molienda (en frío) en un polvo susceptible de sinterización, que es apropiado p.ej. para la transformación según el proceso "powder-slush" (véase p.ej. el documento DE 3932923 o también

65

ES 2 336 241 T3

EE.UU. 6.057.391). Tales polvos exhiben preferiblemente granulometrías de 50 a 500 μm . Las composiciones de moldeo correspondientes a la invención son apropiadas para la producción de los cuerpos conformados más diversos, p.ej. hojas y/u hojas sinterizadas. Las hojas y/u hojas sinterizadas producidas a partir de las composiciones de moldeo de poliuretanos correspondientes a la invención son apropiadas por ejemplo para el empleo como revestimiento de superficies en medios de transporte (p.ej. aviones, automóviles, barcos y ferrocarriles).

Objeto de la invención son también composiciones de poliuretano-barniz en polvo, que contienen esencialmente

I. compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona, obtenidos por transformación sin disolvente a temperaturas superiores a 50°C de

A) al menos un poliisocianato alifático, (ciclo-)alifático y/o cicloalifático que contiene grupos uretdiona con al menos dos grupos NCO y

B) al menos un polioli monómero, oligómero y/o polímero que contiene al menos dos grupos OH;

C) en presencia de compuestos orgánicos de bismuto de composición R_nBiX_m (I) en la cual significan R = resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y X = resto carboxilato de un ácido monocarboxílico con 1 a 20 átomos de carbono y $n = 0-2$; $m = 1-3$ y $n + m = 3$;

en una concentración de 0,001 a 3% referida a la masa total;

D) y opcionalmente otros monoalcoholes, monoaminas, di-aminas seleccionadas de dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, hexametenodiamina y/o agentes formadores de bloques;

E) y/u opcionalmente otros poliisocianatos aromáticos, alifáticos, (ciclo-)alifáticos y/o cicloalifáticos;

pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos;

con un punto de fusión de 40 a 130°C, un contenido libre de NCO menor que 5% en peso y un contenido de uretdiona de 1 a 18% en peso;

II. opcionalmente, un polímero que contiene grupos hidroxilo con un punto de fusión de 40 a 130°C y un índice de OH entre 20 y 200 mg KOH/g;

III. opcionalmente, catalizadores para acelerar la reacción de reticulación;

IV. opcionalmente, compuestos absorbedores de ácidos;

pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos.

Por lo que respecta a los polímeros II que contienen grupos hidroxilo, se emplean preferiblemente poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, poliuretanos y/o policarbonatos con un índice de OH de 20 a 200 (en MgKOH/g). De modo particularmente preferible se utilizan poliésteres con un índice de OH de 30 a 150, un peso molecular medio de 500 a 6.000 g/mol y un punto de fusión entre 40 y 130°C. Tales poliésteres pueden ser amorfos o (parcialmente) cristalinos. Dichos aglomerantes se describen por ejemplo en EP 669354 y EP 254152. Evidentemente, pueden emplearse también mezclas de tales polímeros.

Los catalizadores III que pueden utilizarse para la aceleración de la reacción de reticulación del compuesto de poliadición que contiene grupos uretdiona con los polímeros que contienen grupos hidroxilo son compuestos organometálicos como p.ej. dilaurato de dibutilestano (DBTL), pero también aminas terciarias como p.ej. 1,4-diazabicyclo [2,2,2]octano, diazabicycloundeceno (DBU) y diazabicyclononeno (DBN).

Otros catalizadores III para la aceleración de la reacción de reticulación del compuesto de poliadición que contiene grupos uretdiona con los polímeros que contienen grupos hidroxilo son particularmente acetilacetatos metálicos, hidróxidos metálicos, alcoholatos metálicos o sales de amonio cuaternario con hidróxidos, fluoruros o carboxilatos como iones de carga opuesta. Los mismos se describen p.ej. en los documentos WO 00/34355, DE 10320267, DE 10205608 y DE 10320266.

La proporción del catalizador o de la mezcla de catalizadores en la cantidad total de la composición de barniz en polvo es 0,001 hasta 3% en peso.

La actividad de los catalizadores particularmente eficientes disminuye claramente en presencia de ácidos. A las parejas de reacción convencionales de los compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona pertenecen poliésteres que contienen grupos hidroxilo. Debido al modo de obtención de estos poliésteres los mismos contienen a veces todavía una pequeña proporción de grupos ácidos. El contenido de grupos ácidos en los poliésteres debería ser inferior a 20 mg KOH/g, dado en que caso contrario los catalizadores se inhiben demasiado. En presencia de tales

ES 2 336 241 T3

poliésteres que contienen grupos ácidos se ha propuesto utilizar los catalizadores mencionados o bien en exceso, referido a los grupos ácidos, o bien añadir compuestos reactivos que son capaces de absorber los grupos ácidos. A este fin pueden emplearse no sólo compuestos monofuncionales sino también compuestos plurifuncionales.

5 Compuestos IV) reactivos absorbedores de ácidos son de conocimiento general en la química de los barnices. Así, se hacen reaccionar por ejemplo compuestos epoxi, carbodiimidas, hidroxialquilamidas o 2-oxazolinas, pero también sales inorgánicas como hidróxidos, hidrogenocarbonatos o carbonatos con los grupos ácidos a temperaturas elevadas. En este contexto son apropiados p.ej. triglicidileterisocianurato (TGIC), EPIKOTE 828 (diglicidiléter basado en Bisfenol A, Schell), diglicidilésteres de ácido versático, etilhexilglicidiléteres, butilglicidiléteres, POLYPOXR16
10 (tetraglicidiléter de pentaeritrita, UPPC AG) y otros tipos de Polylox que contienen grupos epoxi libres, VESTAGON EP HA 320 (hidroxialquilamida, Degussa AG), pero también fenilenoisoxazolina, 2-metil-2-oxazolina, 2-hidroxi-2-oxazolina, 2-hidroxipropil-2-oxazolina, 5-hidroxipentil-2-oxazolina, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio. Evidentemente, son también apropiadas mezclas de tales sustancias. Estos compuestos reactivos pueden emplearse en proporciones en peso de 0,1 a 10%, preferiblemente de 0,5 a 3%, referidas a la formulación total.

15 Para la producción de barnices en polvo, pueden añadirse los adyuvantes y aditivos habituales en la tecnología de los barnices en polvo, como agentes de dispersión, p.ej. polisiliconas o acrilatos, agentes fotoprotectores, p.ej. aminas con impedimento estérico, u otros adyuvantes, como se describen p.ej. en EP 669353, en una cantidad total de 0,05 a 5% en peso. Pueden añadirse cargas y pigmentos, como p.ej. dióxido de titanio, en una cantidad de hasta 50% en peso de la composición total.

Son apropiados también los catalizadores habituales en la química de los PUR, p.ej. compuestos organometálicos como p.ej. DBTL, pero también aminas terciarias como p.ej. 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, DBU y DBN.

25 Es objeto adicional de la invención un proceso para la producción de composiciones poliuretano-barniz en polvo en equipos susceptibles de calentamiento con un límite superior de temperatura de 120 a 130°C.

La homogeneización de todos los constituyentes para la producción de una composición de barniz en polvo puede realizarse en equipos apropiados, como p.ej. amasadoras susceptibles de calentamiento, pero preferiblemente por extrusión, no debiendo sobrepasarse límites superiores de temperatura de 120 a 130°C. La masa extruida se muele después de enfriamiento a la temperatura ambiente y después de trituración apropiada para dar el polvo acabado atomizado. La aplicación del polvo acabado atomizado sobre sustratos apropiados puede realizarse según los procesos conocidos, como p.ej. por atomización electrostática de polvo, sinterización en lecho fluidizado, o sinterización electrostática en lecho fluidizado. Después de la aplicación del polvo se calientan las piezas de trabajo recubiertas para endurecimiento durante 4 a 60 minutos a una temperatura de 120 a 220°C, preferiblemente 6 a 30 minutos a 120 hasta 180°C.

Son también objeto de la invención composiciones poliuretano-adhesivo, que contienen esencialmente

40 I. compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona, obtenidos por transformación sin disolvente a temperaturas superiores a 50°C de

A) al menos un poliisocianato alifático, (ciclo-)alifático y/o cicloalifático que contiene grupos uretdiona con al menos dos grupos NCO y

45 B) al menos un poliol monómero, oligómero y/o polímero que contiene al menos dos grupos OH;

C) en presencia de compuestos orgánicos de bismuto de composición R_nBiX_m (I) en la cual significan R = resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y X = resto carboxilato de un ácido monocarboxílico con 1 a 20 átomos de carbono y $n = 0-2$; $m = 1-3$ y $n + m = 3$;

50 en una concentración de 0,001 a 3% referida a la masa total;

D) y opcionalmente otros monoalcoholes, monoaminas, di-aminas seleccionadas de dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, hexametenodiamina y/o agentes formadores de bloques;

55 E) y/u opcionalmente otros poliisocianatos aromáticos, alifáticos, (ciclo-)alifáticos y/o cicloalifáticos;

pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos;

60 con un contenido libre de NCO menor que 5% en peso y un contenido de uretdiona de 1 a 18% en peso;

II. opcionalmente, un polímero que contiene grupos hidroxilo con un índice de OH entre 20 y 200 mg KOH/g;

III. opcionalmente, catalizadores para acelerar la reacción de reticulación;

65 IV. opcionalmente, compuestos absorbedores de ácidos;

pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos.

ES 2 336 241 T3

Por lo que respecta a los polímeros II que contienen grupos hidroxilo, se emplean preferiblemente poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, poliuretanos y/o policarbonatos con un índice de OH de 20 a 200 (en MgKOH/g). Se prefieren particularmente poliésteres con un índice de OH de 30 a 150 y un peso molecular medio de 500 a 6.000 g/mol. Tales poliésteres pueden ser amorfos o (parcialmente) cristalinos. Dichos aglomerantes se describen por ejemplo en EP 669354 y EP 254152. Evidentemente, pueden emplearse también mezclas de tales polímeros.

Los catalizadores III que pueden utilizarse para la aceleración de la reacción de reticulación del compuesto de poliadición que contiene grupos uretdiona con los polímeros que contienen grupos hidroxilo son compuestos organometálicos como p.ej. DBTL, pero también aminas terciarias como p.ej. 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, DBU y DBN.

Catalizadores III que pueden emplearse para la aceleración de la reacción de reticulación del compuesto de poliadición que contiene grupos uretdiona con los polímeros que contienen grupos hidroxilo son particularmente acetilacetatos metálicos, hidróxidos metálicos, alcoholatos metálicos o sales de amonio cuaternario con hidróxidos, fluoruros o carboxilatos como iones de carga opuesta. Los mismos se describen p.ej. en los documentos WO 00/34355, DE 10320267, DE 10205608 y DE 10320266.

La proporción del catalizador o de la mezcla de catalizadores en la cantidad total de la composición de barniz en polvo es 0,001 hasta 3% en peso.

La actividad de los catalizadores particularmente eficientes disminuye claramente en presencia de ácidos. A las parejas de reacción convencionales de los compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona pertenecen poliésteres que contienen grupos hidroxilo. Debido al modo de obtención de estos poliésteres los mismos contienen a veces todavía una pequeña proporción de grupos ácidos. El contenido de grupos ácidos en los poliésteres debería ser inferior a 20 mg KOH/g, dado en que caso contrario los catalizadores se inhiben demasiado. En presencia de tales poliésteres que contienen grupos ácidos se ha propuesto utilizar los catalizadores mencionados o bien en exceso, referido a los grupos ácidos, o bien añadir compuestos reactivos que son capaces de absorber los grupos ácidos. A este fin pueden emplearse no sólo compuestos monofuncionales sino también compuestos plurifuncionales.

Compuestos IV) reactivos absorbentes de ácidos son de conocimiento general en Química. Así, se hacen reaccionar por ejemplo compuestos epoxi, carbodiimidas, hidroxialquilamidas o 2-oxazolininas, pero también sales inorgánicas como hidróxidos, hidrogenocarbonatos o carbonatos con los grupos ácidos a temperaturas elevadas. En este contexto son apropiados p.ej. triglicidileterisocianurato (TGIC), EPIKOTE 828 (diglicidiléter basado en Bisfenol A, Schell), diglicidilésteres de ácido versático, etilhexilglicidiléter, butilglicidiléter, POLYPOXR 16 (tetraglicidiléter de pentaeritrita, UPPC AG) y otros tipos de Polypox que contienen grupos epoxi libres, VESTAGON EP HA 320 (hidroxialquilamida, Degussa AG), pero también fenilenobisoxazolina, 2-metil-2-oxazolina, 2-hidroxiethyl-2-oxazolina, 2-hidroxi-propil-2-oxazolina, 5-hidroxi-pentil-2-oxazolina, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio. Evidentemente, son también apropiadas mezclas de tales sustancias. Estos compuestos reactivos pueden emplearse en proporciones en peso de 0,1 a 10%, preferiblemente de 0,5 a 3%, referidas a la formulación total.

Para la producción de adhesivos, pueden añadirse los adyuvantes y aditivos habituales en la tecnología de los adhesivos, como agentes de dispersión, p.ej. polisiliconas o acrilatos, agentes fotoprotectores, p.ej. aminas con impedimento estérico, u otros adyuvantes, como se describen p.ej. en EP 669353, en una cantidad total de 0,05 a 5% en peso. Pueden añadirse cargas y pigmentos, como p.ej. dióxido de titanio, en una cantidad de hasta 50% en peso de la composición total.

Son apropiados también los catalizadores habituales en la química de los PUR, p.ej. compuestos organometálicos como p.ej. DBTL, pero también aminas terciarias como p.ej. 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, DBU y DBN.

A continuación se ilustra el objeto de la invención con ayuda de ejemplos.

Ejemplos

Materiales de carga	Descripción del producto, fabricante
IPDI-uretdiona (UD)	A partir de IPDI por dimerización, contenido de NCO libre: 17,6%. Contenido de NCO latente: 20,0%; DEGUSSA AG
Hexanodiol	Aldrich
DBTL	Dilaurato de dibutilestaño, Aldrich
Coscat 83	Bismutotris(neodecanoato) en ácido neodecanoico, Erbslöh

25 *Producción de una composición de poliuretano según el proceso correspondiente a la invención*

Se opera con tres corrientes de materiales:

corriente 1 constituida por hexanodiol,

30 corriente 2 a base de uretdiona de isoforonadiisocianato (IPDI),

corriente 3 constituida por el catalizador COSCAT 83 o DBTL. La cantidad total, referida a la formulación total, ascendía a 0,10% o 0,15%.

35 La corriente 1 se alimentó en forma de masa fundida con una cantidad de 2200 g/h al primer cárter de un extrusor de dos tornillos sin fin (DSE 25) (temperatura de la corriente de material 70°C).

40 La corriente 2 se alimentó al cárter siguiente en una cantidad de 7.630 g/h (temperatura de la corriente de material 80°C).

La corriente 3 se inyectó delante de la entrada al extrusor de la corriente 2 (10 ó 15 g/h).

45 El extrusor empleado estaba constituido por 8 cárteres, que podían calentarse y enfriarse por separado. Cáster 1: 20-90°C, cárteres 2 a 8: 90°C.

50 Todas las temperaturas eran temperaturas teóricas. La regulación se realizaba por calentamiento eléctrico o refrigeración con agua. La tobera se calentaba asimismo eléctricamente. El número de revoluciones de los tornillos sin fin era 250 rpm. El producto de reacción se enfrió en una cinta refrigeradora y se molió.

Relación molar OH:NCO	7:6
Caudal másico (kg/h)	3,3
Revoluciones/minuto	250
Temperatura de extrusión (°C)	120
Temperatura de salida (°C)	150

ES 2 336 241 T3

Resultados

Número de ensayo	Catalizador	Viscosidad (120°C) [Pas]
1	Coscat 83 (0,1%)	6.600
2	Coscat 83 (0,15%)	7.400
3*	DBTL (0,1%)	15.000
4*	DBTL (0,15%)	16.000

*ejemplos comparativos no correspondientes a la invención

Los compuestos de poliadición correspondientes a la invención tienen una viscosidad claramente inferior (<50%) que los ejemplos comparativos, que han sido catalizados con DBTL.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona obtenidos por transformación sin disolvente a temperaturas superiores a 50°C de

A) al menos un poliisocianato alifático, (ciclo-)alifático y/o cicloalifático que contiene grupos uretdiona con al menos dos grupos NCO y

B) al menos un poliol monómero, oligómero y/o polímero que contiene al menos dos grupos OH;

C) en presencia de compuestos orgánicos de bismuto de composición R_nBiX_m (I) en la cual significan R = resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y X = resto carboxilato de un ácido monocarboxílico con 1 a 20 átomos de carbono, y $n = 0-2$; $m = 1-3$ y $n + m = 3$;

en una concentración de 0,001 a 3% referida a la masa total;

D) y opcionalmente otros monoalcoholes, monoaminas, di-aminas seleccionadas de dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, hexametenodiamina, y/o agentes formadores de bloques;

E) y/u opcionalmente otros poliisocianatos aromáticos, alifáticos, (ciclo-)alifáticos y/o cicloalifáticos;

pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos.

2. Compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona según la reivindicación 1, **caracterizados** porque,

como materiales de partida para los poliisocianatos que contienen grupos uretdiona A) se emplean isoforonadiisocianato (IPDI), hexametenodiisocianato (HDI), diisocianatodiclohexilmetano (H_{12} MDI), 2-metilpentanodiisocianato (MPDI), 2,2,4-trimetilhexametenodiisocianato/-2,4,4-trimetilhexametenodiisocianato (TMDI), o norbornadiisocianato (NBDI).

3. Compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona según la reivindicación 2, **caracterizados** porque,

se emplean IPDI, HDI y/o H_{12} MDI.

4. Compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona según al menos una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizados porque,

como polioles B) se emplean etilenglicol, trietilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 3-metilpentanodiol-1,5, neopentilglicol, 2,2,4(2,4,4)-trimetilhexanodiol, neopentilglicoléster de ácido hidroxipiválico, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, trimetiloletano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, tris(β -hidroxietil)isocianurato, pentaeritrita, manita, sorbita, poliésteres que contienen grupos hidroxilo, policarbonatos, policaprolactonas, poliéteres, polioéteres, poliesteramidas, poliuretanos y/o poliactales, solos o en mezclas.

5. Compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona según al menos una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizados porque,

como catalizador C) se emplea tris(neodecanoato) de bismuto.

6. Compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona según al menos de una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizados porque,

como compuestos D) se emplean metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isómeros, hidroximetilciclohexano, dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, hexametenodiamina, metiletiletóxima, acetonoxima, fenol, ϵ -caprolactama, 1,2,4-triazol, 2,5-dimetilpirazol, di-etiléster de ácido malónico, etiléster de ácido acetilacético, diisopropilamina, solos o en mezclas.

ES 2 336 241 T3

7. Compuestos de poliadición de baja viscosidad que comprenden grupos uretdiona según al menos una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizados porque,

como componente E) se emplean isofofonadiisocianato (IPDI), hexametilendiisocianato (HDI), diisocianatodici-clohexilmetano (H_{12} MDI), 2-metilpentanodiisocianato (MPDI), 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato/2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato (TMDI), norbornanodiisocianato (NBDI), toluidendiisocianato (TDI), metilendifenildiisocianato (MDI) y/o tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), solos o en mezclas.

8. Compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona según la reivindicación 7,

caracterizados porque,

se emplean isocianuratos, biurets y/o alofanatos.

9. Proceso para la producción continua sin disolvente de compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona obtenidos por transformación sin disolvente a temperaturas superiores a 50°C de

A) al menos un poliisocianato alifático, (ciclo-)alifático y/o cicloalifático que contiene grupos uretdiona con al menos dos grupos NCO y

B) al menos un polioliol monómero, oligómero y/o polímero que tiene al menos dos grupos OH;

C) en presencia de compuestos orgánicos de bismuto de la composición R_nBiX_m (I) en la cual significan R = res-to alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y X = resto carboxilato de un ácido monocarboxílico con 1 a 20 átomos de carbono y $n = 0-2$; $m = 1-3$ y $n + m = 3$;

en una concentración de 0,001 a 3% referida a la masa total;

D) y opcionalmente otros monoalcoholes, monoaminas, di-aminas seleccionadas de dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, hexametilendiamina, y/o agentes de formación de bloques;

E) y/u opcionalmente otros poliisocianatos aromáticos, alifáticos, (ciclo-)alifáticos y/o cicloalifáticos;

pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos,

en un extrusor, tubo de corriente, amasadora intensiva, mezclador intensivo o mezclador estático por mezcla intensiva y reacción de corta duración con aporte de calor a temperaturas >50°C y aislamiento subsiguiente del producto final por enfriamiento rápido.

10. Proceso según la reivindicación 9,

caracterizado porque,

el tiempo de residencia de los materiales de carga es de 3 segundos a 15 minutos.

11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10

caracterizado porque,

la reacción se lleva a cabo en extrusores de uno, dos o más tornillos sin fin, extrusores anulares o extrusores de rodillos planetarios.

12. Proceso según la reivindicación 11,

caracterizado porque,

la reacción tiene lugar en un extrusor de dos tornillos sin fin.

13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, **caracterizado** porque,

la reacción tiene lugar en un tubo de corriente, mezclador intensivo o amasadora intensiva.

14. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10,

caracterizado porque,

ES 2 336 241 T3

la reacción tiene lugar en un mezclador estático.

15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14,

5 **caracterizado** porque,

la reacción tiene lugar en un extrusor, amasadora intensiva, mezclador intensivo, o mezclador estático con varios caracteres iguales o diferentes, que pueden controlarse térmicamente con independencia unos de otros.

10 16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15,

caracterizado porque,

15 la temperatura en el extrusor, amasadora intensiva, mezclador intensivo o mezclador estático es superior a 50 hasta 325°C.

17. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16

caracterizado porque,

20 el extrusor o la amasadora intensiva por equipamiento apropiado de las cámaras de mezcla y asociación de la geometría del tornillo sin fin conducen por una parte a una mezcla intensiva rápida y reacción acelerada con intercambio de calor intensivo simultáneo, y por otra parte determinan un flujo uniforme en dirección longitudinal con un tiempo de residencia lo más homogéneo posible.

25 18. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17,

caracterizado porque,

30 los materiales de carga y/o catalizadores y/o aditivos, juntos o en corrientes de producto separadas, en forma líquida o sólida, se conducen al extrusor, tubo de corriente, amasadora intensiva o mezclador intensivo o mezclador estático.

19. Proceso según la reivindicación 18,

35 **caracterizado** porque,

los materiales aditivos se reúnen junto con los materiales de carga para dar una sola corriente de producto.

40 20. Utilización de compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 en poliuretanos termoplásticos (TPU) y composiciones de moldeo, barnices en polvo de poliuretano y adhesivos PUR.

45 21. Composiciones de moldeo de poliuretano termoplásticas, donde las composiciones de moldeo contienen compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona obtenidos por transformación sin disolvente a temperaturas superiores a 50°C de

A) al menos un poliisocianato alifático, (ciclo-)alifático y/o cicloalifático que contiene grupos uretdiona con al menos dos grupos NCO y

50 B) al menos un poliol monómero, oligómero y/o polímero que contiene al menos dos grupos OH;

C) en presencia de compuestos orgánicos de bismuto de composición R_nBiX_m (I) en la cual significan R = resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y X = resto carboxilato de un ácido monocarboxílico con 1 a 20 átomos de carbono, y $n = 0-2$; $m = 1-3$ y $n + m = 3$;

55 en una concentración de 0,001 a 3% referida a la masa total;

60 D) y opcionalmente otros monoalcoholes, monoaminas, di-aminas seleccionadas de dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, hexametenodiamina, y/o agentes formadores de bloques;

E) y/u opcionalmente otros poliisocianatos aromáticos, alifáticos, (ciclo-)alifáticos y/o cicloalifáticos;

65 pudiendo estar contenidos otros polímeros, adyuvantes y aditivos.

ES 2 336 241 T3

22. Composiciones de barnices en polvo de poliuretano, que contienen esencialmente

I. compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona, obtenidos por transformación sin disolvente a temperaturas superiores a 50°C de

5 A) al menos un poliisocianato alifático, (ciclo-)alifático y/o cicloalifático que contiene grupos uretdiona con al menos dos grupos NCO y

10 B) al menos un polioliol monómero, oligómero y/o polímero que contiene al menos dos grupos OH;

15 C) en presencia de compuestos orgánicos de bismuto de composición R_nBiX_m (I) en la cual significan R = resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y X = resto carboxilato de un ácido monocarboxílico con 1 a 20 átomos de carbono y $n = 0-2$; $m = 1-3$ y $n + m = 3$;

en una concentración de 0,001 a 3% referida a la masa total;

20 D) y opcionalmente otros monoalcoholes, monoaminas, di-aminas seleccionadas de dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, hexametilenodiamina y/o agentes formadores de bloques;

25 E) y/u opcionalmente otros poliisocianatos aromáticos, alifáticos, (ciclo-)alifáticos y/o cicloalifáticos;

pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos;

30 con un punto de fusión de 40 a 130°C, un contenido de NCO libre inferior a 5% en peso y un contenido de uretdiona de 1 a 18% en peso;

II. opcionalmente, un polímero que contiene grupos hidroxilo con un punto de fusión de 40 a 130°C y un índice de OH entre 20 y 200 mg KOH/g;

35 III. opcionalmente, catalizadores para acelerar la reacción de reticulación;

IV. opcionalmente, compuestos absorbedores de ácidos;

pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos.

23. Composiciones de adhesivos de poliuretano, que contienen esencialmente

I. compuestos de poliadición de baja viscosidad que contienen grupos uretdiona obtenidos por transformación sin disolvente a temperaturas superiores a 50°C de

40 A) al menos un poliisocianato alifático, (ciclo-)alifático y/o cicloalifático que contiene grupos uretdiona con al menos dos grupos NCO y

45 B) al menos un polioliol monómero, oligómero y/o polímero que contiene al menos dos grupos OH;

50 C) en presencia de compuestos orgánicos de bismuto de composición R_nBiX_m (I) en la cual significan R = resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y X = resto carboxilato de un ácido monocarboxílico con 1 a 20 átomos de carbono y $n = 0-2$; $m = 1-3$ y $n + m = 3$;

en una concentración de 0,001 a 3% referida a la masa total;

55 D) y opcionalmente otros monoalcoholes, monoaminas, di-aminas seleccionadas de dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina, dihexilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, hexametilenodiamina y/o agentes formadores de bloques;

60 E) y/u opcionalmente otros poliisocianatos aromáticos, alifáticos, (ciclo-)alifáticos y/o cicloalifáticos;

pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos;

65 con un contenido de NCO libre inferior a 5% en peso y un contenido de uretdiona de 1 a 18% en peso;

II. opcionalmente, un polímero que contiene grupos hidroxilo con un índice de OH entre 20 y 200 mg KOH/g;

III. opcionalmente, catalizadores para acelerar la reacción de reticulación;

65 IV. opcionalmente, compuestos absorbedores de ácidos;

pudiendo estar contenidos otros adyuvantes y aditivos.

ES 2 336 241 T3

24. Composiciones según al menos una de las reivindicaciones 22 a 23,

caracterizadas porque,

5 como componente II se emplean poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, poliuretanos y/o policarbonatos con un índice de OH de 20 a 200 (en mg KOH/g).

25. Composiciones según al menos una de las reivindicaciones 22 a 24,

10 **caracterizadas** porque,

como componente III, se emplean DBTL, pero también aminas terciarias como p.ej. 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, di-azacicoundeceno (DBU) y diazabicyclononeno (DBN), acetilacetatos metálicos, hidróxidos metálicos, alcoholatos metálicos o sales de amonio cuaternario con hidróxidos, fluoruros o carboxilatos como iones de carga opuesta.

15 26. Composiciones según al menos una de las reivindicaciones 22 a 25,

caracterizadas porque,

20 como componente IV se emplean compuestos epoxi, carbodiimidas, hidroxialquilamidas o 2-oxazolininas, sales orgánicas como hidróxidos, hidrogenocarbonatos o carbonatos con grupos ácidos.

25

30

35

40

45

50

55

60

65