

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 798**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

C07C 263/16 (2006.01)

C07C 269/02 (2006.01)

C07C 271/02 (2006.01)

C07C 273/18 (2006.01)

C07C 275/60 (2006.01)

C07C 275/62 (2006.01)

C07F 9/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2011** **E 11176123 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013** **EP 2415795**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliisocianatos y su uso**

30 Prioridad:

03.08.2010 DE 102010038845

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

13.02.2014

73 Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH

(100.0%)

Alfred-Nobel-Strasse 10

40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

RICHTER, FRANK y

BRAHM, MARTIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 442 798 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

Procedimiento para la preparación de poliisocianatos y su uso

La invención se refiere al uso de sales de fosfonio especiales como catalizadores para la modificación de isocianato (oligo- o polimerización) y a un procedimiento para la preparación de isocianatos modificados correspondientemente.

5 La oligo- o polimerización de isocianatos, denominada en el presente documento de forma resumida modificación de isocianatos, es conocida desde hace tiempo. Si los poliisocianatos modificados contienen grupos NCO libres que, dado el caso, también se pueden haber desactivado temporalmente con agentes de bloqueo, son sustancias de partida de calidad extraordinariamente elevada para la preparación de múltiples plásticos de poliuretano y agentes de revestimiento.

10 Se ha establecido una serie de procedimientos técnicos para la modificación de isocianatos, haciendo reaccionar, por norma general, el isocianato a modificar, la mayoría de las veces un diisocianato, mediante adición de catalizadores y haciendo ineficaces (desactivando) los mismos a continuación, cuando se ha alcanzado el grado de reacción deseado del isocianato a modificar, mediante medidas adecuadas y separando el poliisocianato obtenido, por norma general, del monómero que no ha reaccionado. Una compilación de estos procedimientos del estado de la
15 técnica se encuentra en H. J. Laas y col., J. Prakt. Chem. 1994, 336, 185 y siguientes.

Como catalizadores de modificación han dado buen resultado compuestos estructurados iónicamente que se pueden emplear en una cantidad muy reducida y que llevan de forma extraordinariamente rápida al resultado deseado.

20 La posibilidad de usar como catión para el anión catalíticamente activo con respecto a isocianatos tal como hidróxido, alcanoato, alcoxilato, etc. también tetraorganilfosfonio es conocida en general, a pesar de que, por norma general, no se resalta explícitamente como particularmente preferida, compárese: H. J. Laas y col., J. Prakt. Chem. 1994, 336, 185 y siguientes.

25 Además, el uso de poli(fluoruros de hidrógeno), opcionalmente también en forma de sus sales de fosfonio, así como el uso de sales de fosfonio de ácidos polifluorhídricos para la modificación de isocianato es conocido, entre otras cosas, por los documentos EP-A 962455, EP-A 962454, EP-A 896009, EP-A 798299, EP-A 447074, EP-A 379914, EP-A 339396, EP-A 315692, EP-A 295926, EP-A 235388, WO 02/48230 y EP-A 1645577.

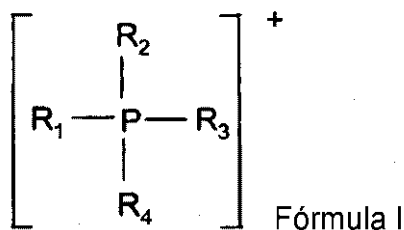
30 No obstante, los poli(fluoruros de hidrógeno) de tetraorganilfosfonio del estado de la técnica al llevar a cabo la reacción de modificación presentan la desventaja de que durante su uso la reacción en ocasiones se puede mantener solo mediante dosificación continua de catalizador, es decir, la descomposición del catalizador en el medio de isocianato en comparación con la reacción de modificación se desarrolla de forma inaceptablemente rápida en cuanto a la técnica.

La invención se basaba en el objetivo de desarrollar un procedimiento de modificación con el uso de sales de fosfonio como catalizadores que no debía estar afectado de las desventajas que se han mencionado anteriormente.

Esto se ha conseguido facilitando el procedimiento de acuerdo con la invención.

35 El objetivo de la invención es el uso de sales de fosfonio, que presentan al menos un sustituyente cicloalquilo unido directamente al átomo de P del catión de fosfonio, en la modificación de isocianatos.

Son sales de fosfonio preferentes para la modificación de isocianatos aquellas cuyo catión se corresponde con Fórmula general I:



40 en la que R₁ a R₄ representan, independientemente entre sí, restos orgánicos iguales o distintos, dado el caso ramificados y/o sustituidos del grupo alquilo de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, aralquilo de C₇ a C₂₀ y arilo de C₆ a C₂₀, a condición de que al menos uno de los restos R₁ a R₄ represente un resto cicloalquilo de C₃ a C₂₀ dado el caso ramificado y/o sustituido y un átomo de carbono del anillo de cicloalquilo esté unido directamente al átomo de P.

45 Son cationes preferentes de Fórmula I aquellos en los que R₁ a R₄ representan, independientemente entre sí, restos orgánicos iguales o distintos del grupo alquilo de C₁ a C₂₀, ciclopentilo y ciclohexilo, pudiendo estar ramificados los restos alquilo y sustituidos los restos cicloalquilo, a condición de que al menos dos de los restos R₁ a R₄ representen

un resto ciclopentilo y/o ciclohexilo dado el caso sustituido y los mismos estén unidos, respectivamente, a través de un átomo de carbono del anillo directamente al átomo de P.

- 5 Son sales de fosfonio particularmente preferidas para la modificación de isocianatos aquellas del tipo que se ha mencionado anteriormente, empleándose como aniones X^- para el catión de fosfonio de Fórmula general (I) las siguientes especies: fluoruro (F^-), di y/o poli(fluoruros de hidrógeno) ($[F^- \times (HF)^m]$), representando m números enteros o fraccionados de 0,001 a 20, preferentemente de 0,1 a 20, de forma particularmente preferente de 0,5 a 20, de forma muy particularmente preferente de 0,5 a 5.

Los catalizadores se pueden usar en solitario o en mezclas discrecionales unos con otros.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la modificación de isocianatos en el que se hacen reaccionar

- 10 a) al menos un isocianato orgánico con una funcionalidad $NCO \geq 1$,
b) un catalizador que contiene al menos una sal de fosfonio a usar de acuerdo con la invención,
c) opcionalmente disolvente y
d) opcionalmente aditivos.

- 15 Con el procedimiento de modificación de acuerdo con la invención de forma muy general se puede obtener de forma sencilla una amplia variedad de poliisocianatos cualitativamente de alta calidad y, por tanto, muy valiosos para el sector de los poliuretanos. Dependiendo del (di)isocianato de partida usado, en el procedimiento de acuerdo con la invención se producen poliisocianatos del denominado tipo trimérico de isocianato (es decir, que contienen estructuras de isocianurato y/o iminooxadiazindiona) con parte reducida de grupos uretdiona (dímeros de isocianato). Con temperatura creciente de la reacción aumenta la cantidad de los últimos en los productos del
20 procedimiento.

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, en principio se pueden emplear todos los mono-, di- o poliisocianatos conocidos del estado de la técnica en solitario o en mezclas discrecionales unos con otros.

- 25 A modo de ejemplo se mencionan: hexametildiisocianato (HDI), 2-metilpentan-1,5-diisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato, 3 (4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato (IMCI), isoforonadiisocianato (IPDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI), 2,4- así como 2,6-toluidendiisocianato (TDI), bis(4-isocianatofenil)metano (4,4'MDI), 4-isocianatofenil-2-isocianatofenilmetano (2,4'MDI) así como productos polinucleares que se pueden obtener mediante policondensación de formaldehído-anilina y conversión posterior de las (poli)aminas resultantes en los correspondientes (poli)isocianatos (MDI polimérico).

- 30 Se prefiere el uso de di- o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos con una funcionalidad ≥ 2 .

Se prefiere en particular el uso de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos.

- 35 Son muy particularmente preferidos hexametildiisocianato (HDI), 2-metilpentan-1,5-diisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexandiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato (IMCI), isoforonadiisocianato (IPDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI).

Es indiferente según qué procedimientos se generan los isocianatos que se han mencionado anteriormente, es decir, con o sin el uso de fosgeno.

- 40 La cantidad del catalizador a emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención depende, en primer lugar, del isocianato usado y de la velocidad pretendida de la reacción y se encuentra en el intervalo del 0,001 al 5 % en moles con respecto a la suma de las cantidades de sustancia del isocianato empleado y del catalizador. Preferentemente se emplean del 0,002 al 2 % en moles de catalizador.

- 45 El catalizador se puede emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención de forma no diluida o disuelto en disolventes. A este respecto, como disolventes se consideran todos los compuestos que no reaccionan con el catalizador y que están en disposición de disolver el mismo en un grado suficiente, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres así como éteres. Preferentemente se emplean alcoholes.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar en el intervalo de temperaturas de 0 °C a + 250 °C, preferentemente de 20 a 180 °C, de forma particularmente preferente de 40 a 150 °C y se puede interrumpir con grados discrecionales de reacción, preferentemente después de que se hayan hecho reaccionar del 5 al 80 %, de forma particularmente preferente del 10 al 60 % del diisocianato monomérico empleado.

- 50 Para la desactivación del catalizador con el fin de la terminación de la reacción son razonables en principio toda una serie de procedimientos descritos anteriormente del estado de la técnica, tales como, por ejemplo, la adición de cantidades estequiométricas (en defecto o en exceso) de ácidos o derivados de ácidos (por ejemplo, cloruro de benzoilo, ésteres de ácidos de ácidos que contienen fósforo o azufre, estos propios ácidos, etc., sin embargo, no

HF), unión por adsorción del catalizador y separación posterior mediante filtración, etc.

Después de la desactivación del catalizador se puede separar el monómero que no ha reaccionado así como, dado el caso, el disolvente usado conjuntamente, con ayuda de todas las técnicas conocidas de separación, tales como, por ejemplo, destilación, dado el caso en la forma de realización especial de la destilación en capa fina, extracción o cristalización/filtración. Evidentemente se pueden aplicar también combinaciones de dos o varias de estas técnicas.

Si el poliisocianato preparado de acuerdo con la invención ha de contener también monómero libre que no ha reaccionado, tal como es interesante, por ejemplo, para el procesamiento posterior hasta productos bloqueados con NCO, después de la desactivación del catalizador se puede prescindir de la separación de monómeros.

Preferentemente se separa el monómero que no ha reaccionado. Preferentemente, los productos de acuerdo con la invención después de la separación presentan un contenido residual de monómeros < 0,5 %, preferentemente < 0,1 % en peso.

Preferentemente, el monómero que no ha reaccionado se separa mediante destilación.

En comparación con la catálisis mediante sales de fosfonio cuaternarias que presentan grupos arilo y/o alquilo de cadena recta en el átomo de P, por ejemplo, sales de trifenil-butil-, tetra-*n*-butil- o tetra-*n*-octilfosfonio (véase los ejemplos comparativos), en el procedimiento de acuerdo con la invención en condiciones de reacción por lo demás iguales se observa un tiempo de aplicación de catalizador claramente mejorado —que no disminuye tan intensamente con el aumento de la temperatura como en los compuestos que se han mencionado anteriormente del estado de la técnica— en los ejemplos y en los ejemplos comparativos se demuestra por la frecuencia de renovación (TOF). La última está relacionada con la cantidad de sustancia de los grupos NCO A que se han hecho reaccionar en la oligomerización, la cantidad de sustancia de catalizador B necesario para ello y el tiempo de reacción *t* de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{TOF} = A \cdot (B \cdot t)^{-1} [\text{mol} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$$

Según una forma de realización particular que trabaja de forma continua del procedimiento de acuerdo con la invención se puede efectuar la oligomerización en un reactor tubular o en una cascada de varios reactores. En este caso se aprovecha en particular la tendencia significativamente menor de los catalizadores de acuerdo con la invención en comparación con los catalizadores conocidos del estado de la técnica, incluso con aplicación en solución altamente concentrada o como principio activo puro, de formar partículas de gel espontáneamente en el producto.

Los productos o mezclas de productos obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención representan en ocasiones materiales de partida que se pueden usar de forma diversa para la preparación de plástico o plásticos dado el caso esponjado o esponjados así como barnices, agentes de revestimiento, adhesivos y aditivos.

Los productos del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear de forma pura o junto con otros derivados de isocianato del estado de la técnica, tales como, por ejemplo, poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, biuret, alofanato, isocianurato y/o uretano, cuyos grupos NCO libres se han desactivado dado el caso con agentes de bloqueo.

Los siguientes ejemplos comparativos y ejemplos han de explicar con más detalle la invención, sin embargo, sin limitar la misma.

Ejemplos

Todas las indicaciones de porcentaje, a menos que se señale de otro modo, se han de entender como porcentaje en peso.

Las indicaciones de % en moles se establecieron mediante espectroscopía de RMN y siempre se refieren, a menos que se indique de otro modo, a la suma de los productos secuenciales de NCO. Las mediciones se realizaron en los aparatos DPX 400 o DRX 700 de la empresa Bruker en muestras aproximadamente al 5 % (RMN de ¹H) o aproximadamente al 50 % (RMN de ¹³C) en C₆D₆ seco a una frecuencia de 400 o 700 MHz (RMN de ¹H) o 100 o 176 MHz (RMN de ¹³C). Como referencia para la escala de ppm se recurrió a cantidades reducidas de tetrametilsilano en el disolvente con 0 ppm de desplazamiento químico de RMN de ¹H. Como alternativa se referenció a la señal del C₆D₅H contenido en el disolvente: 7,15 ppm de desplazamiento químico de RMN de ¹H, 128,02 ppm de desplazamiento químico de RMN de ¹³C. Los datos para el desplazamiento químico de los compuestos en cuestión se obtuvieron de la bibliografía (compárese con D. Wendisch, H. Reiff y D. Dieterich, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 141, 1986, 173-183 y bibliografía citada allí así como en el documento EP-A 96 009.

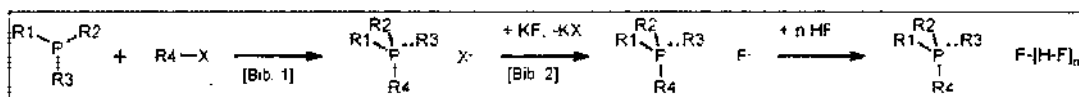
Las viscosidades dinámicas se determinaron a 23 °C con el viscosímetro VT 550 de la empresa Haake. Mediante mediciones a diferentes velocidades de cizalla se aseguró que el comportamiento de flujo de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención descritas al igual que el de los productos comparativos se correspondía al de líquidos newtonianos ideales. Por ello se puede prescindir de la indicación de la velocidad de cizalla.

- 5 La determinación de los contenidos residuales de monómeros se realizó mediante cromatografía de gases.

Todas las reacciones se llevaron a cabo, a menos que se indique de otro modo, en una atmósfera de nitrógeno.

Los diisocianatos usados son productos de Bayer MaterialScience AG, D-51368 Leverkusen, todos los demás productos químicos disponibles en el mercado se obtuvieron de la empresa Aldrich, D-82018 Taufkirchen.

Los catalizadores se obtuvieron según procedimientos conocidos por la bibliografía según el Esquema 1.



Esquema 1

Bib. 1. K. Jödden en Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl) Volumen E1. Pág. 495 y siguientes y bibliografía citada allí;

Bib. 2: S. Dermeik y Y. Sasson. *J. Org. Chem.* **54** **1989**, 4827-4829 y bibliografía citada allí.

15 Ejemplos 1a a 1d – Ejemplos comparativos

1a) Catalizador: di(fluoruro de hidrógeno)de trifenil-*n*-butilfosfonio (R1-R3 = Ph, R4 = *n*-Bu; n = 1)

1b) Catalizador: di(fluoruro de hidrógeno)de tetra-*n*-butilfosfonio (R1-R4 = *n*-Bu; n = 1)

1c) Catalizador: di(fluoruro de dihidrógeno)de tetra-*n*-butilfosfonio (R1-R4 = *n*-Bu; n = 2)

1d) Catalizador: di(fluoruro de hidrógeno)de tetra-*n*-octilfosfonio (R1-R4 = *n*-Oct; n = 1)

- 20 En un recipiente de esmerilado plano de doble pared, atemperado por un circuito externo hasta la temperatura de inicio respectivamente deseada con agitador, enfriador de reflujo conectado a una instalación de gas inerte (nitrógeno/vacío) y termómetro se dispusieron 1000 g de HDI y se liberaron mediante agitación durante una hora al vacío (10 Pa (0,1 mbar)) de gases disueltos. Después de la aireación con nitrógeno se dosificó la cantidad de catalizador (como solución al 70 % en isopropanol) indicada en la Tabla 1, de tal manera que no se superó la
- 25 temperatura máxima indicada en la Tabla 1. Después de que hubieran reaccionado 1 mol de grupos NCO se desactivó el catalizador mediante adición de una cantidad equivalente al catalizador de ácido *p*-toluenosulfónico (como solución al 40 % en isopropanol), se continuó agitando durante otros 30 min a temperatura de reacción y a continuación se procesó. El tiempo entre la primera adición de catalizador y la adición de la solución de desactivador se usó para el cálculo de la TOF (frecuencia de renovación, [moles de grupos NCO que han reaccionado/(moles de catalizador * tiempo de reacción en segundos)]) indicada en la Tabla 1.
- 30

La preparación se realizó mediante destilación al vacío en un evaporador de capa fina, tipo evaporador de recorrido corto (KWV) con evaporador previo (VV) antepuesto (datos de destilación: presión: 8 +/- 4 Pa (0,08 +/- 0,04 mbar), temperatura de VV: 120 °C, temperatura de HV: 140 °C), separándose el monómero que no ha reaccionado como destilado y la resina de poliisocianato pobre en monómeros como producto residual (paso inicial: Ejemplo 1-0). Se

35 analizó la resina de poliisocianato, resultados véase la Tabla 2, el destilado se recogió en un segundo conjunto de aparatos de agitación de esmerilado plano que están estructurados de forma idéntica al primero y se cargaron con HDI recién desgasificado hasta la cantidad de partida (1000 g). A continuación se catalizó de nuevo y se procedió como se ha descrito al principio. Esta forma de proceder se repitió varias veces con variación de la temperatura de reacción. Los resultados se pueden obtener de la Tabla 1.

- 40 En el caso del catalizador sustituido en parte con grupos fenilo se prescindió de una realización de la reacción a temperatura de reacción superior a 60 °C, ya que la descomposición de catalizador incluso a 60 °C se produjo tan rápidamente que se necesitaron cantidades inaceptablemente elevadas de catalizador para mantener la reacción hasta la conversión deseada (en el presente documento: 1 mol de grupos NCO). No obstante, también en las sales de fosfonio sustituidas exclusivamente con grupos alquilo a mayores temperaturas de reacción se tiene que señalar
- 45 una reducción significativa de la actividad del catalizador, observable en los menores valores de TOF.

Tabla 1

Ejemplo N°		Catalizador		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		catión	anión	Inicio	Máx.	
1a-	A	$n\text{-Bu(Ph)}_3\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	64	0,007
1a-	B	$n\text{-Bu(Ph)}_3\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	65	0,005
1b-	A	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	62	0,61
1b-	B	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	63	0,96
1b-	C	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	80	84	0,42
1b-	D	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	100	105	0,11
1b-	E	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	120	127	0,05
1b-	F	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	140	152	0,04
1c-	A	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	60	62	0,74
1c-	B	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	60	65	1,04
1c-	C	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	80	81	0,43
1c-	D	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	100	107	0,09
1c-	E	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	120	121	0,06
1c-	F	$n\text{-Bu}_4\text{P}^+$	$[\text{H}_2\text{F}_3]^-$	140	140	0,05
1d-	A	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	62	0,48
1d-	B	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	60	36	0,73
1d-	C	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	80	34	0,32
1d-	D	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	100	34	0,27
1d-	E	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	120	34	0,08
1d-	F	$n\text{-Oct}_4\text{P}^+$	$[\text{HF}_2]^-$	140	34	0,03

Ejemplo 2 de acuerdo con la invención

Catalizador: di(fluoruro de hidrógeno)de *n*-butil-triciclopentilfosfonio

- 5 Se procedió como se ha descrito al principio, con la diferencia de que se usó una solución al 40 % de di(fluoruro de hidrógeno)de *n*-butil-triciclopentilfosfonio en isopropanol como catalizador. Los resultados se pueden obtener de la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo N°		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Inicio	Máx.	
2-	A	60	64	2,14
2-	B	60	68	3,12

(continuación)

Ejemplo N°		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Inicio	Máx.	
2-	C	80	99	6,45
2-	D	100	109	3,67
2-	E	120	134	1,47
2-	F	140	155	1,09
2-	G	30	35	1,78

Ejemplo 3 de acuerdo con la invenciónCatalizador: tri(fluoruro de hidrógeno) de *n*-butil-triciclopentilfosfonio

- 5 Se procedió como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1, con la diferencia de que se usó una solución al 45 % de tri(fluoruro de hidrógeno) de *n*-butil-triciclopentilfosfonio en isopropanol como catalizador. Los resultados se pueden obtener de la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo N°		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Inicio	Máx.	
3-	0	60	64	2,41
3-	A	60	68	3,22
3-	B	80	84	7,36
3-	C	100	105	4,22

Ejemplo 4 de acuerdo con la invenciónCatalizador: di(fluoruro de hidrógeno) de *n*-butil-triciclohexilfosfonio

- 10 Se procedió como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1, con la diferencia de que se usó una solución al 20 % de di(fluoruro de hidrógeno) de *n*-butil-triciclohexilfosfonio en isopropanol/éter de dimetilo de dietilenglicol (1:3,3) como catalizador. Los resultados se pueden obtener de la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo N°		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Inicio	Máx.	
4-	A	60	65	1,98
4-	B	60	63	2,25
4-	C	80	90	4,42
4-	D	100	105	4,56
4-	E	120	139	4,89
4-	F	140	149	1,42

Ejemplo 5 de acuerdo con la invención

- 15 Catalizador: di(fluoruro de hidrógeno) de di-*n*-butil-diciclopentilfosfonio

Se procedió como se describe en el ejemplo comparativo 1, con la diferencia de que se empleó una solución al 50 % de di(fluoruro de hidrógeno)de di-*n*-butil-diciclopentilfosfonio en isopropanol como catalizador. Los resultados se pueden obtener de la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo N°		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Inicio	Máx.	
5-	A	60	61	1,15
5-	B	60	61	1,96
5-	C	80	83	1,08
5-	D	100	103	0,52
5-	E	120	128	0,35
5-	F	140	146	0,11

5 Ejemplo 6 de acuerdo con la invención

Catalizador: di(fluoruro de hidrógeno)de tri-*n*-hexil-ciclohexilfosfonio

Se procedió como se describe en el ejemplo comparativo 1, con la diferencia de que se empleó una solución al 90 % de di(fluoruro de hidrógeno)de tri-*n*-hexil-ciclohexilfosfonio en isopropanol como catalizador. Los resultados se pueden obtener de la Tabla 6.

Tabla 6

Ejemplo N°		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Inicio	Máx.	
6-	0	60	62	0,77
6-	A	60	62	1,11
6-	B	100	107	0,83
6-	C	140	145	0,18

Ejemplo 7 y 8 (ejemplos comparativos):

Catalizador: di(fluoruro de hidrógeno)de tetra-*n*-butilfosfonio

así como 9 y 10 (de acuerdo con la invención)

Catalizador: di(fluoruro de hidrógeno)de *n*-butil-triciclopentilfosfonio

- 15 Se procedió como se describe en el ejemplo comparativo 1, con la diferencia de que en lugar de HDI se empleó IPDI y la reacción de grupos NCO se ajustó a aproximadamente 2 moles. A 60 °C de temperatura de reacción (ejemplo comparativo 7) resulta una TOF entre 0,002 y 0,005. Si la temperatura de reacción se eleva a 100 °C (ejemplo comparativo 8), incluso a pesar de adición continua de catalizador no se puede conseguir ninguna conducción uniforme de la reacción. Después de que hubieran hecho reaccionar 1,26 moles de grupos NCO, la TOF ascendió a 0,0005.
- 20

En reacciones conducidas de forma análoga al ejemplo comparativo 7 u 8 con el catalizador del ejemplo 2 (una sola adición) se obtuvo:

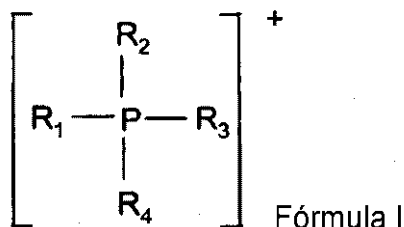
60 °C (Ejemplo 9): TOF en el intervalo de 0,02 a 0,06

100 °C (Ejemplo 10): TOF aproximadamente 0,01.

REIVINDICACIONES

1. Uso de sales de fosfonio, que presentan al menos un sustituyente cicloalquilo unido directamente al átomo de P del catión fosfonio, en la modificación de isocianato.

5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplean sales de fosfonio cuyo catión se corresponde con la Fórmula general I:



10 en la que R₁ a R₄ representan, independientemente entre sí, restos orgánicos iguales o distintos, dado el caso ramificados y/o sustituidos del grupo alquilo de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, aralquilo de C₇ a C₂₀ y arilo de C₆ a C₂₀, a condición de que al menos uno de los restos R₁ a R₄ represente un resto cicloalquilo de C₃ a C₂₀ dado el caso ramificado y/o sustituido y un átomo de carbono del anillo de cicloalquilo esté unido directamente al átomo de P.

15 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** los cationes de Fórmula I son aquellos en los que R₁ a R₄ representan, independientemente entre sí, restos orgánicos iguales o distintos del grupo alquilo de C₁ a C₂₀, ciclopentilo y ciclohexilo, pudiendo estar ramificados los restos alquilo y sustituidos los restos cicloalquilo, a condición de que al menos dos de los restos R₁ a R₄ representen un resto ciclopentilo y/o ciclohexilo dado el caso sustituido y los mismos estén unidos, respectivamente, a través de un átomo de carbono del anillo directamente al átomo de P.

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, **caracterizado porque** el contraión X⁻ para el catión fosfonio de Fórmula general (I) es fluoruro (F⁻) o un di- o poli(fluoruro de hidrógeno) ([F⁻ x (HF)_m]_n), refiriéndose m a números enteros o fraccionados de 0,001 a 20.

20 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se emplean di- o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos con una funcionalidad ≥2.

6. Procedimiento para la modificación de isocianatos en el que se hacen reaccionar

25 a) al menos un isocianato orgánico con una funcionalidad NCO ≥ 1,
b) un catalizador que contiene al menos una sal de fosfonio que se corresponde con la que se usa en una de las reivindicaciones 1-5,
c) opcionalmente disolvente y
d) opcionalmente aditivos.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** se emplean di- o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos con una funcionalidad ≥2.

30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, **caracterizado porque** se lleva a cabo el procedimiento en el intervalo de temperaturas de 0 °C a + 250 °C.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado porque** el procedimiento se termina después de que se hayan hecho reaccionar del 5 al 80 % del diisocianato monomérico empleado.

35 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado porque** el monómero que no ha reaccionado se separa de la mezcla de reacción.