

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 980**

51 Int. Cl.:

**C07D 273/04** (2006.01)

**C07D 251/34** (2006.01)

**C07D 229/00** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

**C08G 18/16** (2006.01)

**B01J 31/02** (2006.01)

**C08G 18/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2009 E 09002902 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2100886**

54 Título: **Preparación de poliisocianatos de tipo trimérico**

30 Prioridad:

**14.03.2008 EP 08004769**

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

**03.11.2015**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**RICHTER FRANK, DR. y  
HALPAAP REINHARD, DR.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 549 980 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

Preparación de poliisocianatos de tipo trimérico

La invención se refiere al uso de heterociclos, que contienen el fósforo trivalente como miembro de anillo, como catalizadores para la modificación de isocianato y a un procedimiento para la producción de poliisocianatos de tipo trimérico.

Se preparan poliisocianatos por lo general mediante modificación catalizada de sustancias de partida de isocianato monomérico, frecuentemente diisocianatos. Frente a los primeros se caracterizan, entre otros, por una presión de vapor esencialmente más baja y condicionan de este modo mejor compatibilidad fisiológica. Si se preparan a partir de diisocianatos difuncionales de NCO poliisocianatos tri- y de funcionalidad superior de NCO, estos productos presentan adicionalmente la ventaja de una mayor densidad de reticulación en polímeros generados a partir de estos. Son especialmente ventajosos a este respecto trimeros de isocianato del tipo de isocianurato así como iminoxadiazindiona (aquí designados de forma simplificada y resumida como de tipo trimérico). Las iminoxadiazindionas presentan frente a los isocianuratos que se basa en los mismos monómeros de igual distribución de peso molecular la ventaja de una viscosidad claramente menor con perfil de propiedades alto invariable (véase el documento EP-A 798 299).

Todos los catalizadores descritos previamente para la preparación de poliisocianatos de tipo trímero del estado de la técnica poseen la desventaja de que no se mantienen sin degradación, pudiendo recuperarse opcionalmente junto con la proporción no reaccionada del diisocianato que se va a modificar. Por lo general se mantienen en su mayor parte en forma desactivada en los productos del procedimiento y/o en los materiales de partida no reaccionados conducidos en general al circuito (monómero). Ahí pueden actuar dando reacciones secundarias no deseadas como decoloración, derivados de NCO, etc. o actúan desventajosamente, por ejemplo, mediante una impurificación creciente del monómero conducido en general al circuito. A tal efecto se tiene en cuenta que los catalizadores de trimerización conocidos del estado de la técnica son efectivos ya a alta temperatura y su efecto se usa ya frecuentemente tras un "periodo de inducción" determinado, lo que trastorna el proceso. A parte de esto es prohibitivo un uso técnico de catalizadores de mayor precio desde el punto de vista económico.

La recuperación del catalizador de modificación sin dado el caso la transferencia intermedia a otra forma se consigue solo hasta ahora con fosfinas (fosfaneno) así como piridineno especial, de forma particular 4-dialquilaminopiridinas como, por ejemplo, 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (documentos DE-A 10354544, DE-A 10254878 así como J. Prakt. Chem./Chem. Ztg. 1994, 336, 185-200). Las fosfinas y 4-dialquilaminopiridinas dan sin embargo sobre todo poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, que presentan por tanto una funcionalidad NCO media baja. Como componente único para la preparación de polímeros de poliuretano de alta reticulación son solo de adecuados particularmente para el sector de pintura y recubrimiento.

Por tanto se deben formar según las indicaciones del documento DE-A 1 670 720 con el uso de fosfinas para la modificación de isocianato a alta temperatura o bien con conversión de monómero alta proporciones crecientes de trímeros de isocianato, simultáneamente se encuentran proporciones no muy moderadas de otros productos secundarios como carbodiimidias y uretoniminas en los productos del procedimiento. Las uretoniminas son especialmente muy perjudiciales ya que tienden en el almacenamiento a la liberación de isocianato monomérico y los productos ya no son fisiológicamente adecuados. Tampoco se reduce la proporción de uretdiona en la modificación de isocianato catalizada por fosfina con la temperatura o aumento de conversión en la medida que con reacciones en el intervalo de temperatura y de conversión técnicamente relevante pudiese corresponder realmente a la formación principal de productos de tipo trimérico (ejemplos comparativos 1 a 4).

En general la oligomerización de isocianato catalizada con fosfina adquiere otro discurrir, si se procesa en presencia de isocianatos aromáticos (véase entre otros los documentos GB 1 244 416, US 3 645 979, GB 856 372, US 2 671 082). A este respecto la "trimerización" de isocianato (en particular la formación de isocianurato) se da claramente en primer término (ejemplo comparativo 5). De los documentos de patente citados anteriormente además de la referencia a otras múltiples fosfinas que deben ser adecuada como catalizadores, también de las indicaciones ocasionales en extensas listas, se desprende que 1-butyl-fosfaciclopentano (1-butilfosfolano) o bien 1-fenil-3-metilfosfoleno-3 debe ser adecuado para la polimerización de isocianatos. Entre tanto no se desprende de los documentos de patente citados que se pueda preparar de forma intencionada isocianuratos o iminoxadiazindionas partiendo de isocianatos alifáticos puros mediante tales catalizadores. Esto es particularmente dudoso ya que las trialquilfosfinas ahí citadas son en relación a isocianatos alifáticos catalizadores de alta actividad conocidos para la formación de uretdiona, en el documento GB 1 244 416 se confirma incluso con un ejemplo, mientras que forman en mezclas de isocianatos alifáticos y aromáticos trímeros mixtos, que contienen solo poca iminoxadiazindiona. Adicionalmente se describen en el documento US 2 671 082 de forma explícita fenil-dimetilfosfina así como fenil-di(n-butyl)fosfina como catalizadores preferidos, que confirman como investigaciones propias que no presentan ninguna actividad catalítica frente a isocianatos alifáticos (ejemplo comparativo 6). Lo mismo es válido para 1-fenil-3-metil-fosfoleno-3 (ejemplo comparativo 7).

Adicionalmente se describió butil-fosfanociclopentano (butilfosfolano), además de otras trialquilfosfinas, también en el documento EP-A 1 174 428 como catalizador adecuado opcional para la dimerización de isocianatos dando

uretdionas. Ahí se describe la idoneidad principal de estas sustancias para este fin, usándose estas según las indicaciones del documento en combinación con ureas o amidas especiales. No se dan en el documento EP-A 1 174 428 indicios de una reactividad debilitante del butilfosfolano respecto a trialquilfosfinas típicas como tri-n-butilfosfina. Como se desprende de los ejemplos comparativos 8 y 9, las fosfinas estéricamente impedidas tri(terc-butil)fosfina y tri(iso-propil)fosfina citadas igualmente en el documento EP-A 1 174 428 como opcionalmente adecuadas no presentan actividad catalítica alguna.

Del documento US 2 853 473 se conoce que se pueden usar P-óxidos de fosfolano para la formación de carbodiimida de isocianatos. Según el documento US 2 853 518 deben ser adecuados también los derivados que contienen fósforo trivalente sin oxígeno de estos P-óxidos para este fin. Las reacciones descritas en el documento US 2 853 518 se realizan a alta temperatura, por lo general sin otras medidas protectoras como atmósfera de gas inerte, con concentraciones de catalizador por lo general altas así como prolongados tiempos de reacción en donde inmediatamente se tiene que observar el desarrollo característico de CO<sub>2</sub> en forma de gas para la formación de carbodiimida. Debido a la tendencia a la oxidación conocida de compuestos que contienen fósforo trivalente y a la falta de medidas protectoras, el aseguramiento de que esté presente de hecho en la reacción fosfolano y no sus análogos P-oxidados y otros productos de oxidación planteables, evidencia sin embargo extraordinariamente cuestionable que en los ejemplos según el documento US 2 853 518 se observase verdaderamente el efecto catalítico de fosfolanos.

Del documento EP 0337 116 A1 se conoce un procedimiento para la preparación de mezclas de poliisocianato que presentan grupos isocianurato y grupos uretdiona mediante oligomerización de una parte de los grupos isocianato de hexametildiisocianato con uso de trialquilfosfinas y/o por triamidas de ácido fosfórico alquiladas como la dimerización y la trimerización de catalizadores que aceleran los grupos isocianato hasta el grado de oligomerización deseado. La finalización de la reacción se realiza mediante adición de un veneno de catalizador y hexametildiisocianato no reaccionado se separa hasta un contenido residual del 0,5 % en peso como máximo, liberándose el hexametildiisocianato usado como material de partida antes de la adición de catalizador hasta un contenido residual de menos de 20 ppm (peso) de dióxido de carbono. Las mezclas de poliisocianato que presentan grupos uretdiona e isocianurato así obtenidas se usan dado el caso en forma boqueada con agentes de bloqueo para grupos isocianato como componente isocianato en pinturas de poliuretano.

Se ha encontrado ahora de forma sorprendente que en caso por ejemplo de presencia de una atmósfera de gas inerte se asegura que solo esté presente fósforo trivalente, fosfolano y otros derivados de fosfina en los que el fósforo trivalente es parte de un sistema de anillo orgánico mediante dos de sus enlaces simples, cataliza la unión pretendida de isocianuratos e iminooxadiazindionas a partir de isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, obteniéndose productos de bajo contenido de uretdionas y esencialmente libres de carbodiimidias y uretoniminas. Adicionalmente discurre la reacción en todo el intervalo de reacción pretendido también a temperaturas de reacción bajas de forma muy uniforme, sin periodos de inducción y sin caída de la actividad significativa durante la reacción catalizada y con proporción comparativamente alta de grupos iminooxadiazindiona en el producto. Los catalizadores se pueden recuperar a continuación de la reacción, por ejemplo, junto con el monómero que se va a modificar y a continuación se usan de nuevo.

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de poliisocianatos a partir de isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con una proporción en estructuras de isocianurato e iminooxadiazindiona en el poliisocianato formado superior a 60 % en moles, preferiblemente por encima del 70 % en moles, con especial preferencia por encima de 75 % en moles, una proporción en estructuras uretdiona por debajo del 25 % en moles, preferiblemente por debajo de 20 % en moles y una proporción de estructuras carbodiimida y uretonimina por debajo de 5 % en moles, referido a la suma de todos los tipos de estructura formados a partir de los grupos isocianato previamente libres, en el que se usan como catalizadores heterociclos seleccionados del grupo de 1-metil-1-fosfolano, 1-etil-1-fosfolano, 1-propil\*-1-fosfolano, 1-pentil\*-1-fosfolano, 1-hexil\*-1-fosfolano, 1-octil\*-1-fosfolano, 9-metil-9-fosfabciclononano\*\*, 9-etil-9-fosfabciclononano\*, 9-propil\*-9-fosfabciclononano\*\*, 9-butil\*-9-fosfabciclononano\*\*, 9-pentil\*-9-fosfabciclononano\*, 9-hexil\*-9-fosfabciclononano\*\*, 9-octil\*-9-fosfabciclononano\*\*, 9-dodecil-9-fosfabciclononano\*\*, y/o 9-eicosil\*-9-fosfabciclononano\*\*.

\*Propil-, butil-, pentil- etc. representan todos los restos isoméricos C3-, C4-, C5- etc., incluyendo los carbociclos, \*\*9-fosfabciclononano, nombre trivial: fobano, comprende de forma particular los dos isómeros 9-fosfabciclo-[3.3.1]-nonano así como 9-fosfabciclo-[4.2.1]-nonano, que se obtienen en la síntesis normalmente como mezcla.

Todos los catalizadores citados previamente se pueden usar individualmente, en mezclas discrecionales entre sí o en mezclas con otras alquil-, aralquil- y/o arilfosfinas primarias, secundarias y/o terciarias así como 4-dialquilaminopiridinas.

El procedimiento de acuerdo con la invención se conduce preferiblemente de modo que se hace reaccionar al menos un isocianato orgánico con al menos un compuesto según la fórmula (I), opcionalmente disolventes y opcionalmente aditivos, y la reacción se conduce de modo que la conversión de grupos NCO libres a poliisocianato de tipo trimérico es de 1 a 100 %, preferiblemente de 5 a 80 %.

La cantidad del catalizador que se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención se alcanza en primera instancia según la velocidad de reacción pretendida a la temperatura de reacción dada y se encuentra en el intervalo de 0,001 a 5 % en moles, referido a la suma de cantidad de sustancia de/de los (di)isocianato(s) que reaccionan y del catalizador. Se prefiere usar de 0,01 a 3 % en moles de catalizador, de forma particular de 0,01 a 1 % en moles.

- 5 El catalizador b) se puede usar en el procedimiento de acuerdo con la invención sin diluir o disuelto en disolventes. Como disolventes se tienen en cuenta a este respecto todos los compuestos que no reaccionan en las condiciones de reacción con fosfinas como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos dado el caso halogenados (F, Cl, no Br, I), alcoholes, cetonas, ésteres así como éteres.

- 10 Con los catalizadores esenciales de acuerdo con la invención se pueden trimerizar entre sí principalmente todos los isocianatos orgánicos producidos mediante fosgenación o según procedimientos sin fosgeno con grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente individualmente o en mezclas discretionales.

Se prefiere el uso de di- o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos de una funcionalidad NCO  $\geq$  2.

- 15 A modo de ejemplo son de citar pentanodiisocianato, hexanodiisocianato, heptanodiisocianato, octanodiisocianato, nonanodiisocianato, decanodiisocianato, undecanodiisocianato, dodecanodiisocianatos así como tridecanodiisocianato, pudiendo considerarse el uso de isómeros discretionales de compuestos citados previamente, incluyendo carbociclos, puros o en mezcla discrecional entre sí.

- 20 De forma particular se usan hexametilendiisocianato (HDI), metilpentanodiisocianato (MPDI), trimetilhexanodiisocianato (TMDI), bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI), norbomanodiisocianato (NBDI), isoforonodiisocianato (IP-DI), bis(isocianatociclohexil)-metano (H12MDI), individualmente o en mezclas discretionales.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 0 °C a 150 °C, preferiblemente de 0 °C a 100 °C, con especial preferencia de 20 °C a 80 °C.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de gases inertes.

- 25 Preferiblemente la proporción de oxígeno alcanza a este respecto en la atmósfera de gas inerte en la que se lleva a cabo la conversión catalítica, menos de 1 % en volumen, preferiblemente menos de 0,1 % en volumen. Pero se prefiere conducir la conversión de grupos NCO no hasta un grado de 100 %, sino desactivarla previamente y procesar el resultante de la reacción.

- 30 La mezcla de reacción contiene con conversión de NCO completa o en el momento de la desactivación de la reacción más de 60 % en moles, preferiblemente más de 70 % en moles, con especial preferencia más de 75 % en moles de estructuras triméricas, referido a la totalidad de tipos de estructuras que se forman a partir de los grupos NCO (de la mezcla) de isocianato de partida presentes en forma libre antes de la conversión catalizada.

- 35 La mezcla de reacción contiene con conversión de NCO completa o en el momento de la desactivación de la reacción menos de 25 % en moles, preferiblemente menos de 20 % en moles de estructuras de uretdiona y menos de 5 % en moles, preferiblemente menos de 2 % en moles de estructuras de carbodiimida y/o uretonimina, de nuevo referido a la totalidad de los tipos de estructura resultantes de los grupos NCO libres previos (de la mezcla) de isocianato de partida.

- 40 Para la desactivación de la reacción tras alcanzar el grado de conversión deseado son adecuados principalmente todos los venenos de catalizador descritos previamente, aun cuando este enfoque no es preferido (documentos DE-A 1670667, 1670720, 1934763, 1954093, 3437635, US 4614785) como agentes de alquilación (por ejemplo, sulfato de dimetilo, éster metílico de ácido toluenosulfónico), peróxidos orgánicos o inorgánicos, cloruros de ácido así como azufre, que se hacen reaccionar con el catalizador dado el caso con aumento de temperatura. Tras la desactivación de la mezcla de reacción se puede separar luego el monómero no reaccionado y/o el catalizador desactivado (variante A).

- 45 Se prefiere llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención sin embargo sin desactivación química del catalizador. Para ello se separa tras alcanzar la conversión deseada el catalizador activo de la mezcla de reacción, para impedir una reacción posterior dado el caso con formación de producto secundario. Simultáneamente con o también tras la separación del catalizador se puede separar monómero no reaccionado. Se prefiere separar el monómero no reaccionado junto con el catalizador del producto (variante B).

- 50 En el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar para la separación de monómeros no reaccionados, el catalizador y/o otros componentes no deseados de la mezcla de reacción todas las técnicas de separación conocidas como, por ejemplo, destilación, extracción o cristalización/filtración. Evidentemente se pueden aplicar también combinaciones de dos o varias de estas técnicas.

Si el poliisocianato producido de acuerdo con la invención contiene aún monómero libre no reaccionado, se puede prescindir tras la interrupción de la reacción de la separación del monómero.

No es relevante para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención si el procedimiento se lleva a cabo de forma total o parcialmente discontinua o continua.

5 Preferiblemente se aplica en la forma de proceder sin desactivación de catalizador una conducción de la reacción (semi)continua al menos de la reacción catalizada, ya que así se usa el catalizador de forma óptima o con rendimiento espacio-tiempo.

10 Adicionalmente se pueden añadir en el procedimiento de acuerdo con la invención en un momento discrecional aditivos y estabilizantes habituales en la química del poliisocianato. Son ejemplos antioxidantes como, por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos (2,6-di-terc-butilfenol, 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol), agentes fotoprotectores como, por ejemplo, aminas HLAS, triazoles etc., ácidos débiles o catalizadores para la reacción NCO-OH como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño (DBTL).

15 Adicionalmente puede ser pertinente añadir a un producto procesado según la variante B pequeñas cantidades de un veneno de catalizador que se usa en la variante A, para aumentar la estabilidad frente a la retro-escisión, reducir la tendencia a la formación de producto secundario o la reacción posterior de grupos NCO libres y/o la tendencia al amarilleamiento de forma particular en almacenamiento de producto.

20 Productos producidos según el procedimiento de acuerdo con la invención basados dado el caso en di- o poliisocianatos dado el caso reticulados, alifáticos lineales, que no presentan sustituyentes cicloalquilo, son de color claro y presentan una viscosidad de < 2000 Pas/23 °C. Si se usan di- o poliisocianatos cicloalifáticos y/o alifáticos, se obtienen resinas de alta viscosidad a sólidas (viscosidad 20000 Pas/23 °C).

25 En la forma de bajo contenido de monómeros, es decir tras separación de monómeros no reaccionados, los productos producidos de acuerdo con la invención presentan un contenido de NCO < 27 % en peso, preferiblemente < 25 % en peso.

Los poliisocianatos producidos según el procedimiento de acuerdo con la invención sirven como materiales de partida para la producción, por ejemplo, de cuerpos de moldeo (dado el caso espumados), pinturas, agentes de recubrimiento, adhesivos o agregados, pudiendo estar también dado el caso bloqueados los grupos NCO libres contenidos.

30 Para el bloqueo de grupos NCO libres son adecuados todos los procedimientos conocidos por el especialista en la técnica. Como agentes de bloqueo se pueden usar de forma particular fenoles (por ejemplo, fenol, nonilfenol, cresol), oximas (por ejemplo, butanonoxima, ciclohexanonoxima), lactamas (por ejemplo, ε-caprolactama), aminas secundarias (por ejemplo, diisopropilamina), pirazol (por ejemplo, dimetilpirazol), imidazol, triazol o éster de ácido malónico y acético.

Los poliisocianatos producidos según el procedimiento de acuerdo con la invención de tipo trimérico se pueden usar de forma particular para la producción de pinturas de poliuretano de uno y de dos componentes dado el caso en mezcla con otros di- o poliisocianatos del estado de la técnica como di- o poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, biuret, uretano y/o alofanato.

35 Para la reacción de poliisocianatos producidos de acuerdo con la invención dando poliuretano se pueden usar todos los compuestos con al menos dos funcionalidades reactivas frente a isocianato individualmente o en mezclas discretionales entre sí (aglutinante reactivo frente a isocianato).

40 Se prefiere el uso de uno o varios aglutinantes reactivos frente a isocianato conocidos de la química del poliuretano como compuestos polihidroxílicos o poliaminas. Como compuestos polihidroxílicos se usan con especial preferencia poliesterpolioles, polieterpolioles, poliacrilatopolioles y/o polioles de ácido policarboxílico, dado el caso también con adición de alcoholes de bajo peso molecular polihidroxílicos.

La relación de equivalentes entre grupo isocianato libre, que dado el caso también pueden estar bloqueado, y funcionalidad reactiva frente a isocianato del aglutinante reactivo frente a isocianato, como por ejemplo OH-, NH- o COOH, se encuentra entre 0,8 a 3, preferiblemente de 0,8 a 2.

45 Para la aceleración de la reacción de reticulación de poliisocianatos producidos de acuerdo con la invención con los aglutinantes reactivos frente a isocianato se pueden usar todos los catalizadores conocidos de la química del poliuretano. Por ejemplo se pueden usar sales metálicas como dilaurato de dibutilestaño IV, bis(2-etilhexanoato) de estaño II, tris(2-etilhexanoato) de bismuto III, bis(2-etilhexanoato) de cinc II o cloruro de cinc así como aminas terciarias como 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano, trietilamina o bencildimetilamina.

50 En la formulación se mezclan y homogenizan entre sí el poliisocianato producido de acuerdo con la invención, dado el caso bloqueado, de tipo trimérico, el aglutinante reactivo frente a isocianato, catalizador(es) y dado el caso los aditivos habituales como pigmentos, cargas, aditivos, agentes de nivelación, antiespumantes y/o agentes de mateado en un equipo de mezcla habitual como, por ejemplo, un molino de arena, dado el caso con uso de disolventes.

Como disolventes son adecuados todos los disolventes habituales conocidos como, por ejemplo, acetato de etilo y de butilo, acetato de etilen- o propilenglicolmono-metil-, etil- o -propiléter, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, nafta diluyente, N-metilpirrolidona, etc.

- 5 Los recubrimientos se pueden aplicar en solución o a partir de la masa fundida así como dado el caso en forma sólida (pintura en polvo) según procedimientos habituales como, por ejemplo, pintado, laminado, vertido, pulverización, inmersión, el procedimiento con lecho fluidizado o mediante procedimiento de pulverización electrostático sobre el objeto que se va a recubrir.

Como sustratos son adecuadas materias primas conocidas en general, de forma particular metales, madera, plásticos y cerámica.

#### 10 Ejemplos:

Todos los datos en porcentaje se entienden, en tanto no se indique de otro modo, como porcentaje en peso ( % en peso).

La determinación del contenido de NCO de las resinas descritas en los ejemplos se realizó mediante valoración según norma DIN 53 185.

- 15 Las viscosidades dinámicas se determinaron a 23 °C con el viscosímetro VT 550, compañía Haake, Karlsruhe. Mediante medidas a distintas velocidades de cizalla se aseguró que el comportamiento de fluencia de los poliisocianatos descritos preparados de acuerdo con la invención corresponde a líquidos newtonianos ideales. Los datos de velocidad de cizalla se pueden obviar por tanto.

- 20 El dato “ % en mol” o bien de relación (molar) de distintos tipos de estructura se basa en medidas espectroscópicas por RMN. Se refiere siempre, en tanto no se indique de otro modo, a la suma de tipos de estructura formada mediante la reacción de modificación (oligomerización) a partir de grupos NCO libres previos del isocianato que se va a modificar. Las medidas de RMN <sup>13</sup>C se realizaron en los equipos DPX 400, AVC 400 o DRX 700 de la compañía Bruker en muestras aprox. al 50 % en CDCl<sub>3</sub> seco o bien muestras aprox. al 80 % en D<sub>6</sub>-DMSO con una frecuencia de protones de 400 o 700 MHz (RMN <sup>13</sup>C: 100 o 176 MHz, retardo de relajación: 25 4 s., 2000 barridos). Como referencia para la escala de ppm se seleccionaron pequeñas cantidades de tetrametilsilano en el disolvente con un desplazamiento químico <sup>13</sup>C de 0 ppm o el disolvente propiamente con un desplazamiento de 77,0 ppm (CDCl<sub>3</sub>) o 43,5 ppm (D<sub>6</sub>-DMSO).

- 30 Los productos químicos y catalizadores descritos en los ejemplos y ejemplos comparativos se obtuvieron, en tanto no se indique otra cosa, en las compañías Aldrich, 82018 Taufkirchen, DE o Bayer MaterialScience, 51368 Leverkusen y se usaron, en tanto no se indique otra cosa, sin más purificación.

En tanto no se indique otra cosa, se llevaron a cabo las reacciones con HDI recién desgasificado como materia de partida. La designación «recién desgasificado» significa a este respecto que el HDI usado se liberó inmediatamente antes de la reacción catalítica con agitación de al menos 30 minutos a vacío (< 1 mbar) de gases disueltos y a continuación se ventiló con nitrógeno.

- 35 Todas las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco. La preparación de catalizadores, en tanto no fueran adquiridos comercialmente, se realizó según procedimientos descritos en la bibliografía: Chem. Ber. 98, 1681-1687 (1965) y Tetrahedron, 19, 1563-1575 (1963) y bibliografía ahí citada.

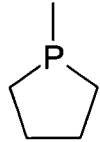
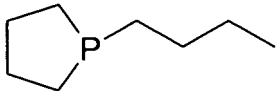
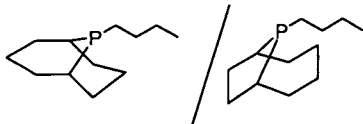
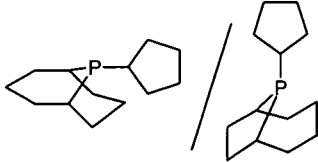
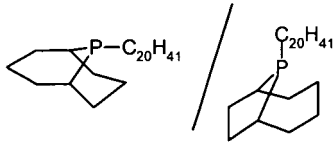
- 40 Eicosilfosban(9-n-eicosil-9-fosfa-biciclo[3.3.1]nonano/9-n-eicosil-9-fosfa-biciclo-[4.2.1]nonano; mezcla isomérica) se usó de la compañía Digital, P.O. Box 728 Lancaster, Reino Unido, LA1 5AW y sin purificación. Los otros fosfanos se prepararon partiendo de fobano con funcionalidad P-H (9-fosfa-biciclo[3.3.1]nonano/9-fosfa-biciclo[4.2.1]nonano; mezcla isomérica, compañía Digital) en consonancia a J. Org. Chem. 26, 5138 – 5145 (1961) mediante adición por radicales de olefinas a la función PH. Se prepararon algunos de estos compuestos con rendimiento y composición isomérica similar también mediante adición por radicales de RPH2 en 1,5-ciclooctadieno (COD) según el documento WO 00/52017. Los derivados de RPH2 usado a este respecto se 45 suministraron por parte de la compañía Cytec Canada Inc., 9061 Garner Road, P.O. Box 240, Niagara Falls, Ontario, Canadá L2E 6T4. Se indica un ejemplo a continuación:

**Preparación de 9-ciclopentil-9-fosfa-biciclo[3.3.1]nonano / 9-ciclopentil-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano; mezcla isomérica («ciclopentilfobano»)**

- 50 En un recipiente agitado de 25 ml se añadieron a temperatura ambiente con nitrógeno 2,0 g (18,5 mmol) de 1,5-ciclooctadieno (Aldrich, 82018 Taufkirchen, DE), 71 mg de nitrilo de ácido azo-bis-isovaleriánico (VAZO 67, Aldrich, 82018 Taufkirchen, DE) y 3,8 g de una solución al 50 % de mono-ciclopentilfosfina en tolueno (compañía Cytec) A continuación se calentó con agitación a 80 °C de temperatura del baño. Después de 24 h se enfrió hasta temperatura ambiente se aplicó 71 mg de AIBN adicionales y se calentó de nuevo con agitación durante 24 h a 80

°C de temperatura del baño. A continuación se procesó por destilación a vacío, obteniéndose 2,3 g de mezcla isomérica de ciclopentilfobano (60 % del valor teórico; p.f.: 95 °C a 0,05 mbar).

Tabla 1

Revisión de los catalizadores usados en los ejemplos		
Nº	Fórmula estructural	Nombre trivial
I		Metilfosfolano
II		Butilfosfolano
III		Butilfobano, mezcla isomérica
IV		Ciclopentilfobano, mezcla isomérica
V		Eicosilfobano, mezcla isomérica

#### Ejemplo 1: Catalizador: 1-Metilfosfolano, I

- 5 Se agitaron 20 g (0,12 mol) de HDI recién destilado (Bayer MaterialScience, 51368 Leverkusen, DE) a 60 °C primero a vacío (0,1 mbar) para la separación de gases disueltos durante 1 hora, a continuación se ventiló con nitrógeno seco y se añade a 30 °C 0,16 g (1,5 mmol) de 1-metilfosfolano. Se siguió el aumento del índice de refracción como medida para la reacción progresiva (tabla 2).

Tabla 2

Tiempo de reacción hh:mm	$n_D^{20}$
00:00	1,4523
2:40	1,4576
4:35	1,4600
19:30	1,4777
43:00	1,4970

Después de 43 horas se “detuvo” la reacción mediante adición de 55 mg (1,7 mmol) de azufre elemental y se analizó a continuación la mezcla de producto obtenida casi incolora, véase la tabla 3.

Tabla 3

Ej.	$n_D^{20}$	Uretonimina [ % en moles]	Uretdiona [ % en moles]	Isocianurato [ % en moles]	Iminooxadiazindiona [ % en moles]
1	1,4970	0,5	9,5	62,8	27,2

**Ejemplo 2 (referencia): Catalizador: 1-Butilfosfolano, II**

- 5 En un recipiente pulido plano de doble pared, aclimatado mediante un circuito externo a 30 °C, con agitador, conectado a un equipo de gas inerte (nitrógeno/vacío), condensador de reflujo y termómetro se dispusieron 600 ml de HDI y se desgasifica. Tras ventilar con nitrógeno se añadieron 1,48 g (10 mmol) de catalizador II y se agita el tiempo indicado en la tabla 4 a 30 °C. Para evitar una contaminación de la mezcla de reacción con oxígeno del aire, se renunció a una toma de muestra y tras aproximadamente un tiempo de reacción de 7 horas sin desactivación
- 10 previa del catalizador se procesó por destilación. El procesamiento se realizó mediante destilación a vacío en un evaporador de película delgada, del tipo evaporador de recorrido corto (KWV), con preevaporador preconectado (VV) (datos de la destilación: presión: 0,08 mbar, temperatura del VV: 120 °C, temp. Del HV: duración de la destilación: aprox. 1 h), separándose el monómero no reaccionado junto con el catalizador activo como destilado y la resina de poliisocianato de bajo contenido de monómeros como producto de colas (pasada de inicio: ejemplo 2-0):
- 15 El destilado que contiene el catalizador activo se reunió en un segundo equipo de agitación pulido plano, que está diseñado de forma idéntica al primero, e inmediatamente tras el final de la destilación se rellena con HDI recién desgasificado hasta la cantidad de partida (600 ml). A continuación se agitó de nuevo el tiempo indicado en la tabla 4 a 30 °C y se procesa por destilación como se describió anteriormente (ejemplo 2-A). Esta forma de proceder se repitió un total de tres veces (hasta el ensayo 2-C).

20



Tabla 4

Ej. 2-	Tiempo de reacción [hh:mm]	Rendimiento de la resina [g]	Contenido en NCO [%]	Viscosidad a 23° C [mPas]	Uretonimina [% en moles]	Uretdiona [% en moles]	Isocianurato [% en moles]	Iminoxadiazindiona [% en moles]
0	7:00	110	23,4	850	0,8	13,2	54,1	31,9
A	15:45	104	23,3	870	1,0	14,4	53,2	31,4
B	7:30	106	23,3	860	1,1	12,5	56,2	30,2
C	15:15	102	23,5	810	1,4	13,6	52,8	32,2

**Ejemplo 3: Catalizador: Butilfobano, mezcla isomérica III**

5 En un recipiente pulido plano de doble pared, aclimatado mediante un circuito externo a 40 °C, con agitador, conectado a un equipo de gas inerte (nitrógeno/vacío), condensador de reflujo y termómetro se dispusieron 500 ml de HDI y se desgasifica. Tras ventilar con nitrógeno se añadieron 0,59 g (3 mmol) de catalizador III y se agita el tiempo indicado en la tabla 5 a 40 °C. Para evitar una contaminación de la mezcla de reacción con oxígeno del aire, se renunció a una toma de muestras y tras aproximadamente un tiempo de reacción de 15 horas sin desactivación previa del catalizador se procesó por destilación. El procesamiento se realizó mediante destilación a vacío en un evaporador de película delgada, del tipo evaporador de recorrido corto (KWV), con preevaporador preconectado (VV) (datos de la destilación: presión: 0,08 mbar, temperatura del VV: 140 °C, temp. Del HV: 150 °C, duración de la destilación: aprox. 1 h), separándose el monómero no reaccionado junto con el catalizador activo como destilado y la resina de poliisocianato de bajo contenido de monómeros como producto de colas (pasada de inicio: ejemplo 3-0):

10 El destilado que contiene el catalizador activo se reunió en un segundo equipo de agitación pulido plano, que está diseñado de forma idéntica al primero, e inmediatamente tras el final de la destilación se rellena con HDI recién desgasificado hasta 540 ml. A continuación se agitó de nuevo el tiempo indicado en la tabla 5 a 40°, se procesó por destilación como se describió anteriormente (ejemplo 3-A) y a continuación se relleno con HDI recién desgasificado hasta 500 ml. Esta forma de proceder se repitió otras dos veces (hasta el ensayo 3-C).

Tabla 5

Ej. 3-	Tiempo de reacción [hh:mm]	Rendimiento de la resina [g]	Contenido en NCO [%]	Viscosidad a 23°C [mPas]	Uretonimina [% en moles]	Uretidona [% en moles]	Isocianurato [% en moles]	Iminooxidiazindiona [% en moles]
0	15:02	107	23,1	1130	0,2	8,2	65,4	26,2
A	25:25	164	22,6	1530	0,3	9,1	65,2	25,4
B	22:57	146	22,5	1480	0,3	8,7	65,3	25,7
C	22:48	106	20,8	1760	0,8	6,8	66,1	26,3

**Ejemplo 4: Catalizador: Ciclopentilfobano, mezcla isomérica IV**

Se agitaron 20 g (0,12 mol) de HDI recién destilado a 60 °C primero a vacío (0,1 mbar) para la separación de gases disueltos durante 1 hora, a continuación se ventiló con nitrógeno seco y se añade a 60 °C 0,25 g (1,2 mmol) de ciclopentilfobano. Se siguió el aumento del índice de refracción como medida para la reacción progresiva (tabla 6).

Tabla 6

Tiempo de reacción hh:mm	$n_D^{20}$
00:00	1,4531
1:00	1,4540
2:00	1,4547
3:00	1,4555
4:00	1,4562
5:00	1,4569
22:48	1,4690
29:03	1,4724
96:00	1,4985

5

Se analizaron las muestras obtenidas tras 3 y 5 horas de tiempo de reacción, véase la tabla 7.

Tabla 7

Ej.	$n_D^{20}$	Uretonimina [% en moles]	Uretdiona [% en moles]	Isocianurato [% en moles]	Iminoxadiazindiona [% en moles]
4-1	1,4555	n.n.	7,0	57,1	35,9
4-2	1,4569	n.n.	6,4	59,5	34,1

**Ejemplo 5: Catalizador: Eicosilfobano, mezcla isomérica V**

10 Se agitaron 20 g (0,12 mol) de HDI recién destilado a 60 °C primero a vacío (0,1 mbar) para la separación de gases disueltos durante 1 hora, a continuación se ventiló con nitrógeno seco y se añade a 70 °C 0,13 g (0,31 mmol) de eicosilfobano, mezcla isomérica. Se siguió el aumento del índice de refracción como medida para la reacción progresiva (tabla 8).

Tabla 8

Tiempo de reacción hh:mm	$n_D^{20}$
0:10	1,4523
1:00	1,4560
2:00	1,4600
3:00	1,4638
4:00	1,4673
5:20	1,4716

Se analizó la mezcla de reacción obtenida tras 5 horas y 20 minutos (tabla 9).

Tabla 9

Ej.	$n_D^{20}$	Uretonimina [% en moles]	Uretidiona [% en moles]	Isocianurato [% en moles]	Iminooxadiazindiona [% en moles]
5	1,4716	1,1	17,6	56,0	25,3

**Ejemplos comparativos 1 a 4:****Catálisis con trialquilfosfinas de cadena abierta (no de acuerdo con la invención)**

5 Se agitaron respectivamente 200 g (1,19 mol) de HDI recién destilado a 60 °C primero a vacío (0,1 mbar) para la separación de gases disueltos durante 1 hora, a continuación se ventiló con nitrógeno seco y en:

Ejemplos comparativos 1) y 2) a 60 °C

Ejemplo comparativo 2) a 120 °C o bien

Ejemplo comparativo 3) a 180 °C

10 se añade respectivamente con 0,75 g (3,7 mmol) de tri-n-butilfosfina (TBP, compañía Cytec) y se hace reaccionar hasta conseguir el índice de refracción indicado en la tabla 10 de la solución bruta en una atmósfera de nitrógeno. A continuación se detuvo "desactivó" la reacción posterior mediante adición de respectivamente 4 g (26 mmol) de éster metílico del ácido p-toluenosulfónico y post-agitación de una hora a 80 °C, reconociendo que el índice de refracción de la mezcla ya no cambiaba (véase la tabla 10,  $n_D^{20}$  (parada)).

15 Los productos brutos se liberaron a continuación mediante destilación en capa delegada a 120 °C/0,1 mbar en un evaporador de recorrido corto del monómero no reaccionado. A continuación se determinó la composición de producto por espectroscopía de RMN, véase la tabla 10.

Tabla 10 Resultados de oligomerización con HDI catalizada con tributifosfina a distintas temperaturas (oxadiazintrionas no considerada)

Ej.-comp.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (parada)	Rendimiento resina [%]	de Viscosidad [mPas]	Contenido en monómero residual [%]	Uretonimina moles	Ureidiona [% en moles]	Isocianurato en moles	Iminoxadiazindiona moles	en [% en moles]
1	1,4732	46,3	240	0,1	n.n. <sup>1)</sup>	69	22	9	
2	1,4809	70,4	880	0,2	1	44	39	16	
3	1,4714	47,0	1350	0,8	40	32	20	8	
4	1,4768	39,4	52002 <sup>2)</sup>	2,7	54	4	30	12	

<sup>1)</sup> n.n. = no detectable, <sup>2)</sup> producto turbio heterogéneo

**Ejemplo comparativo 5****Catálisis con trialquilfosfinas de cadena abierta, mezcla de diisocianato alifático y aromático (no de acuerdo con la invención)**

- 5 Se agitó una mezcla de 260 g (1,5 mol) de HDI recién destilado y 130 g (0,75 mol) de TDI recién destilado (mezcla de isómeros 2,4 y 2,6 en relación 4:1) a 60 °C en primer lugar a vacío (0,1 mbar) para la separación de gases disueltos durante 1 h, a continuación se ventiló con nitrógeno seco y se añadió a 60 °C 80 mg (0,4 mmol) de TBP. Tras alcanzar el índice de refracción indicado en la tabla 11 de la solución bruta se detuvo "desactivó" de forma segura la reacción posterior mediante adición de 15 mg (0,47 mmol) de azufre elemental y se agitó durante una hora a 60 °C, reconociendo que el índice de refracción de la mezcla ya no cambiaba (véase la tabla 11,  $n_D^{20}$  (parada) y se analizó.
- 10

Tabla 11 Resultado de oligomerización de mezcla HDI-TDI catalizada con tributilfosfina

Ej. comp.	$n_D^{20}$ (parada)	Uretonimina mol]	[%	Uretidiona mol]	[%	Isocianurato mol]	[%	Iminoxadiazindiona [% mol]
5	1,5138	n.n.		15		85		n.n.
1) n.n. = no detectable								

**Ejemplos comparativos 6 a 9:****Catálisis con compuestos de fósforo sustituidos parcialmente aromáticos así como trivalentes estéricamente impedidos (no de acuerdo con la invención)**

- 15 Se desgasifican respectivamente 100 g de HDI a 30 °C durante una hora con agitación a vacío (0,5 mbar), se ventila con nitrógeno y a continuación se añade con agitación en primer lugar respectivamente 0,1 % en moles (referido a HDI predispuesto) de compuestos de fósforo siguientes:
- 6) dimetilfenilfosfina,
- 7) 1-fenil-3-metil-fosfeno-3
- 20 8) tri(terc-butil)fosfina o
- 9) tri(iso-propil)fosfina.

- Ya que en ningún caso tuvo lugar un aumento reseñable del índice de refracción de la mezcla de reacción en el transcurso de 8 horas, se añadieron a continuación a la misma temperatura otro 0,1 % en moles (referido al HDI predispuesto) del compuesto de fósforo respectivo usado y se agitó otras 8 horas. En ningún caso aumentó el índice de refracción de la mezcla de reacción a este respecto en más de 1,4530, lo que confirma una actividad deficiente de los compuestos de fósforo descritos en lo referente a una reacción de oligomerización de isocianato.
- 25

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos a partir de isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con una proporción de estructuras de isocianurato e iminooxadiazindiona en el poliisocianato formado superior al 60 % en moles, una proporción de estructuras de uretdiona por debajo del 25 % en moles y una proporción de estructuras de carbodiimida y uretonimina por debajo del 5 % en moles, referido a la suma de todos los tipos de estructura formados, en el que se usan como catalizadores heterociclos seleccionados del grupo de 1-metil-1-fosfolano, 1-etil-1-fosfolano, 1-propil-1-fosfolano, 1-pentil-1-fosfolano, 1-hexil-1-fosfolano, 1-octil-1-fosfolano, 9-metil-9-fosfabiciclononano, 9-etil-9-fosfa-biciclononano, 9-propil-9-fosfabiciclononano, 9-butil-9-fosfabiciclononano, 9-pentil-9-fosfabiciclononano, 9-hexil-9-fosfabiciclononano, 9-octil-9-fosfabiciclononano, 9-dodecil-9-fosfabiciclononano y/o 9-eicosil-9-fosfabiciclononano, y se lleva a cabo la reacción a temperaturas de 0 a 150 °C en atmósfera de gas inerte y alcanzando la cantidad del catalizador usado del 0,001 al 5 % en moles referido a la suma de cantidad de sustancia del/de los (di)isocianato(s) usados y del catalizador.