

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 501**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/78** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

**C08G 18/02** (2006.01)

**C08G 18/16** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2012 PCT/EP2012/073726**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO2013079481**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2012 E 12790925 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2785760**

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

30 Prioridad:

**29.11.2011 DE 102011087371**

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

**21.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RICHTER, FRANK y  
BRAHM, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 618 501 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

5 La oligo- o polimerización de isocianatos, denominada en el presente documento de forma resumida modificación, 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 técnica se encuentra en H. J. Laas y col., J. Prakt. Chem. 1994, 336, 185 y siguientes. Una forma especial de la modificación de isocianato que conduce a productos con una elevada proporción de grupos iminooxadiazindiona (trímeros de isocianato asimétricos) aparte de las estructuras de isocianurato conocidas desde hace tiempo (denominadas hasta ahora con frecuencia de forma simplificada solo "trímeros") en los productos del procedimiento se describe, entre otros, en los documentos EP-A 962455, 962454, 896009, 798299, 447074, 379914, 339396, 15 315692, 295926 así como 235388. Como catalizadores para esto han dado buen resultado (hidrogenopoli)fluoruros, preferentemente con cationes de fosfonio cuaternario como contraión.

20 Una desventaja de estos procedimientos del estado de la técnica es que las especies usadas como catalizador se descomponen parcialmente formando productos secundarios molestos, lo que se plasma en un contenido sucesivamente creciente en fósforo del monómero recuperado (reciclado) por norma general mediante destilación.

Es cierto que los reciclados contaminados de este modo se pueden purificar, véase el documento EP-A 1939171, sin embargo, una forma de proceder de este tipo está asociada a una complejidad adicional que se debe evitar.

25 Por tanto, la invención se basaba en el objetivo de poner a disposición un procedimiento para la preparación de poliisocianatos con un alto contenido de grupos iminooxadiazindiona que no se viese afectado de las desventajas anteriormente mencionadas: los catalizadores debían presentar una mejor estabilidad en el medio de isocianato y no tender a tender, en comparación con los sistemas del estado de la técnica, menos a la descomposición con formación de componentes secundarios molestos que se pueden acumular en los productos del procedimiento, en particular el reciclado.

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

El objeto de la invención es el uso de catalizadores durante la preparación de poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona mediante oligomerización de di- y/o triisocianatos monoméricos, caracterizado porque el contenido de agua de los catalizadores con la adición a los isocianatos a oligomerizar no supere 1000 ppm.

En caso del uso de mezclas de catalizadores, el contenido de agua total no debe superar 1000 ppm.

35 Ninguno de los documentos que se han mencionado al principio del estado de la técnica hace ver que una reducción del contenido de agua en los catalizadores preferentes para la formación de iminooxadiazindiona del estado de la técnica conduzca a una estabilización significativa de estas especies en el medio de isocianato. En el documento EP 962 454 incluso se indica agua explícitamente como posible aditivo para la preparación de catalizadores que contienen iones fluoruro que se pueden emplear para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona. Ya que además los propios diisocianatos son reactivos frente a agua, era más bien de esperar que la "deshidratación" del catalizador después del contacto con el isocianato a trimerizar empezase rápidamente y, por tanto, una deshidratación previa del catalizador no debía tener ninguna influencia.

40 La forma y manera en la que se extrae el agua residual contenida debido a la preparación del catalizador (mediante destilación, extracción, mediante reacción química con un aditivo inocuo en el procedimiento, adsorción, etc.) no es importante en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Por tanto, con el procedimiento de modificación de acuerdo con la invención se ha conseguido un procedimiento mejorado para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona de forma sencilla.

45 Son catalizadores preferentes aquellos a base de sales de fosfonio cuaternario, cuyos cationes se corresponden con la fórmula general  $R_4P^+$ , refiriéndose R a restos  $C_1-C_{20}$  alifáticos, aromáticos y/o aralifáticos, dado el caso ramificados, iguales o distintos y pudiendo formar dado el caso dos o varios sustituyentes R entre sí y con el átomo de fósforo también ciclenos saturados o insaturados.

Se pueden emplear sales de fosfonio individuales al igual que mezclas de distintas sales de fosfonio o mezclas de sales de fosfonio con otros catalizadores que aceleran la formación de iminooxadiazindiona.

Son catalizadores particularmente preferentes polifluoruros de fosfonio cuaternarios de fórmula  $R_4P^+F \cdot n(HF)$ , refiriéndose R a restos  $C_1-C_{20}$  alifáticos, aromáticos y/o aralifáticos, dado el caso ramificados, iguales o distintos y pudiendo formar dado el caso dos o varios sustituyentes R entre sí y con el átomo de fósforo también ciclenos saturados o insaturados y pudiendo adoptar n valores discretos entre 0,1 y 20.

- 5 Se pueden emplear polifluoruros de fosfonio individuales de fórmula  $R_4P^+F \cdot n(HF)$ , al igual que mezclas de estas sales o mezclas de polifluoruros de fosfonio de fórmula  $R_4P^+F \cdot n(HF)$  con otros catalizadores que aceleran la formación de iminooxadiazindiona.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona en el que se hacen reaccionar

- 10 a) al menos un di- y/o triisocianato orgánico,  
 b) uno o varios catalizadores cuyos contenidos de agua en la suma no superan 1000 ppm,  
 c) opcionalmente disolventes y  
 d) opcionalmente aditivos.

15 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona en el que se hacen reaccionar

- a) al menos un di- y/o triisocianato orgánico,  
 b) uno o varios catalizadores que contienen al menos una sal de fosfonio que se va a usar de acuerdo con la invención, no superando los contenidos de agua de los catalizadores en la suma 1000 ppm,  
 c) opcionalmente disolventes y  
 20 d) opcionalmente aditivos.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona en el que se hacen reaccionar

- a) al menos un di- y/o triisocianato orgánico,  
 b) uno o varios catalizadores que contienen al menos un polifluoruro de fosfonio cuaternario que se va a usar de acuerdo con la invención, no superando los contenidos de agua de los catalizadores en la suma 1000 ppm,  
 c) opcionalmente disolventes y  
 25 d) opcionalmente aditivos.

En este sentido, como aditivos se ha de entender sustancias que por sí mismas no influyen en el contenido de agua del catalizador, tales como alcoholes, estabilizantes (por ejemplo fenoles estéricamente impedidos o aminas), antioxidantes etc. que habitualmente se usan en la química de poliuretanos.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en el intervalo de temperaturas entre 0 °C y + 250 °C, preferentemente 20 a 180 °C, de forma particularmente preferente 40 a 150 °C e interrumpirse con grados discretos de conversión, preferentemente después de que se haya convertido del 5 al 80 %, de forma particularmente preferente del 10 al 60 % del diisocianato monomérico empleado.

35 La necesidad de catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención a este respecto no se diferencia del observado en la modificación masiva del estado de la técnica. El catalizador se puede emplear, por ejemplo, en una proporción entre 1 mol-ppm y 1 % en moles, preferentemente 5 mol-ppm y 0,1 % en moles, con respecto a la cantidad de monómero.

40 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.

45 Para la desactivación del catalizador 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.

50 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.

5 En comparación con la catálisis por ejemplo mediante sales de fosfonio cuaternario sin uso de aditivos que retiran el agua del catalizador (modificación masiva, véase el ejemplo comparativo) en el procedimiento de acuerdo con la invención en caso de condiciones de reacción por lo demás iguales se observa una estabilidad claramente mejorada del catalizador, lo que se plasma en contenidos de fósforo claramente menores del reciclado (compárese con los ejemplos de acuerdo con la invención).

10 Los poliisocianatos que presentan grupos iminoxadiazindiona pobres en monómeros resultantes en el procedimiento de acuerdo con la invención presentan el mismo alto nivel de calidad como los productos que se obtienen según procedimientos que se han descrito anteriormente en el estado de la técnica y no se pueden diferenciar analíticamente de los mismos.

15 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. En este caso se aprovecha también la menor tendencia a descomposición de los catalizadores de acuerdo con la invención.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención en principio se pueden emplear todos los (di)isocianatos conocidos del estado de la técnica en solitario o en mezclas discrecionales entre sí.

20 En particular se mencionan: hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentano-1,5-diisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 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-toluilendiisocianato (TDI), bis(4-isocianatofenil)metano (4,4'MDI), 4-isocianatofenil-2-isocianatofenilmetano (2,4'MDI) así como productos de varios núcleos que se pueden obtener mediante policondensación de formaldehído-anilina y posterior conversión de las (poli)aminas resultantes en los correspondientes (poli)isocianatos (MDI polimérico).

25 Preferentemente se emplean: hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentano-1,5-diisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato (IMCI), isoforonadiisocianato (IPDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)benceno (XDI) y 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI).

30 En este sentido no tiene importancia el procedimiento por el cual se generen los (poli)isocianatos que se han mencionado anteriormente, es decir, con o sin el uso de fosgeno.

35 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. En particular, para la preparación de barnices de poliuretano de uno y dos componentes dado el caso dispersables en agua son adecuados, dado el caso en forma bloqueada con NCO, a causa de su viscosidad en solución así como en fusión reducida en comparación con productos basados (sobre todo) en isocianurato-poliisocianato en caso de un perfil de propiedades por lo demás igual de bueno o mejorado. Así, los productos del procedimiento de acuerdo con la invención a base de HDI también con alta dilución en disolventes de barnices son más estables con respecto a la aparición de floculaciones o enturbiamientos que los correspondientes productos a base de isocianurato.

40 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.

45 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 cantidades se refieren, a menos que se señale de otro modo, a la masa.

50 El establecimiento del contenido de NCO de las resinas descritas en los ejemplos y en los ejemplos comparativos se realizó mediante valoración de acuerdo con la norma DIN 53 185.

Se determinó el contenido de fósforo de todas las muestras mediante análisis de fluorescencia con rayos X (RFA).

Se determinó el contenido de agua de las soluciones de catalizador mediante valoración de Karl-Fischer de acuerdo con la norma DIN 51777-2.

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  $^1\text{H}$ ) o aproximadamente al 50 % (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  seco a una frecuencia de 400 o 700 MHz (RMN de  $^1\text{H}$ ) o 100 o 176 MHz (RMN de  $^{13}\text{C}$ ). 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  $^1\text{H}$ . Como alternativa se referenció a la señal del  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  contenido en el disolvente: 7,15 ppm de desplazamiento químico de RMN de  $^1\text{H}$ , 128,02 ppm de desplazamiento químico de RMN de  $^{13}\text{C}$ . 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 896 009.

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.

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. La preparación de los catalizadores de hidrogenopolifluoruro se describe entre otros en el documento EP-A 962454 y la bibliografía citada allí.

### Ejemplo 1 Ejemplo comparativo

En un recipiente de esmerilado plano de doble pared, atemperado por un circuito externo hasta 60 °C 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 dosificaron por porciones 507 mg de una solución aproximadamente al 70 % isopropanólica de hidrogenodifluoruro de tetrabutilfosfonio con 2200 ppm de contenido de agua y el 7,6 % de contenido de fósforo, de tal manera que la temperatura de la mezcla de reacción no superó 65 °C. Después de que hubieran reaccionado aproximadamente 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. La preparación se realizó mediante destilación al vacío en un evaporador de capa fina, tipo evaporador de recorrido corto (KVV) con evaporador previo (VV) antepuesto (datos de destilación: presión: 8 +/- 4 Pa (0,08 +/- 0,04 mbar), temperatura de VV: 120 °C, temperatura de KVV: 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-A). Se separó la resina de poliisocianato y 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 en total cinco veces (dosis de catalizador: 456 mg; 501 mg; 490 mg; 446 mg y 458 mg). A partir del análisis de los contenidos de fósforo de las resinas de poliisocianato obtenidas y del monómero de reciclado que quedó al final de la serie de ensayos se estableció el balance de fósforo. Ascende globalmente al 92 % de recuperación con respecto al 79 % del fósforo hallado en las resinas y el 21 % en el último destilado. Los datos promediados de las resinas de poliisocianato obtenidas en los ensayos 1-B a 1-F son los siguientes:

rendimiento de resina (con respecto a HDI empleado):

17,6 %

contenido de NCO: 23,4 %

viscosidad: 700 mPas/23 °C

iminooxadiazindionas: 51 % en moles\*

isocianurato: 43 % en moles\*

uretdiona: 6 % en moles\*

\* = en relación con la suma de los productos sucesivos de NCO formados en la reacción de modificación

### Ejemplo 2 de acuerdo con la invención

Se describe un procedimiento como en el ejemplo comparativo 1, con la diferencia de que se había reducido el contenido de agua del catalizador usado previamente mediante adición de una cantidad equimolar al contenido de agua de ortoacetato de trimetilo a la solución de catalizador a 360 ppm.

A partir del análisis de los contenidos de fósforo de las resinas de poliisocianato obtenidas y del monómero de reciclado que quedó al final de la serie de ensayos se estableció el balance de fósforo. Ascende globalmente al 95 % de recuperación con respecto al 88 % del fósforo hallado en las resinas y el 12 % en el último destilado. Los

datos promediados de las resinas de poliisocianato obtenidas en los ensayos 2-B a 2-F son los siguientes:

- rendimiento de resina (con respecto a HDI empleado): 18,1 %
- contenido de NCO: 23,5 %
- viscosidad: 695 mPas/23 °C
- 5 iminooxadiazindionas: 53 % en moles\*
- isocianurato: 42 % en moles\*
- uretdiona: 5 % en moles\*

\* = en relación con la suma de los productos sucesivos de NCO formados en la reacción de modificación

#### **Ejemplo 3 de acuerdo con la invención**

- 10 Se describe un procedimiento como en el ejemplo comparativo 1, con la diferencia de que se había reducido el contenido de agua del catalizador usado previamente mediante adición de una cantidad equimolar al contenido de agua de ortoacetato de trietilo a la solución de catalizador a 410 ppm.

- 15 A partir del análisis de los contenidos de fósforo de las resinas de poliisocianato obtenidas y del monómero de reciclado que quedó al final de la serie de ensayos se estableció el balance de fósforo. Ascende globalmente al 92 % de recuperación con respecto al 91 % del fósforo hallado en las resinas y el 9 % en el último destilado. Los datos promediados de las resinas de poliisocianato obtenidas en los ensayos 3-B a 3-F son los siguientes:

- rendimiento de resina (con respecto a HDI empleado): 18,4 %
- contenido de NCO: 23,5 %
- viscosidad: 705 mPas/23 °C
- 20 iminooxadiazindionas: 52 % en moles\*
- isocianurato: 43 % en moles\*
- uretdiona: 5 % en moles\*

\* = en relación con la suma de los productos sucesivos de NCO formados en la reacción de modificación

#### **Ejemplo 4 de acuerdo con la invención**

- 25 Se describe un procedimiento como en el ejemplo comparativo 1, con la diferencia de que se había reducido el contenido de agua del catalizador usado previamente mediante azeotropización con tolueno y posterior extracción por destilación del tolueno con sustitución sucesiva con 2-etilhexanol a 580 ppm. El contenido de fósforo de la solución de catalizador se encontraba a continuación en el 7,3 %.

- 30 A partir del análisis de los contenidos de fósforo de las resinas de poliisocianato obtenidas y del monómero de reciclado que quedó al final de la serie de ensayos se estableció el balance de fósforo. Ascende globalmente al 95 % de recuperación con respecto al 92 % del fósforo hallado en las resinas y el 8 % en el último destilado. Los datos promediados de las resinas de poliisocianato obtenidas en los ensayos 4-B a 4-F son los siguientes:

- rendimiento de resina (con respecto a HDI empleado): 19,1 %
- contenido de NCO: 23,3 %
- 35 viscosidad: 720 mPas/23 °C
- iminooxadiazindionas: 49 % en moles\*
- isocianurato: 46 % en moles\*
- uretdiona: 5 % en moles\*

\* = en relación con la suma de los productos sucesivos de NCO formados en la reacción de modificación

40

## REIVINDICACIONES

1. Uso de catalizadores en la preparación de poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona mediante oligomerización de di- y/o triisocianatos monoméricos, **caracterizado porque** el contenido de agua de los catalizadores no supera 1000 ppm al añadirlos a los isocianatos a oligomerizar.
- 5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los catalizadores son aquellos a base de sales de fosfonio cuaternario, cuyos cationes se corresponden con la fórmula general  $R_4P^+$ , representando R restos  $C_1-C_{20}$  alifáticos, aromáticos y/o aralifáticos, dado el caso ramificados, iguales o distintos y pudiendo formar dado el caso dos o varios sustituyentes R entre sí y con el átomo de fósforo también ciclenos saturados o insaturados.
- 10 3. Uso según la reivindicación 2, **caracterizado porque** los catalizadores son polifluoruros de fosfonio cuaternario de fórmula  $R_4P^+F^-n(HF)$ , representando R restos  $C_1-C_{20}$  alifáticos, aromáticos y/o aralifáticos, dado el caso ramificados, iguales o distintos y pudiendo formar dado el caso dos o varios sustituyentes R entre sí y con el átomo de fósforo también ciclenos saturados o insaturados y pudiendo adoptar n valores discretos entre 0,1 y 20.
4. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona en el que se hacen reaccionar
- 15 a) al menos un di- y/o un triisocianato orgánicos,  
b) uno o varios catalizadores cuyos contenidos de agua en la suma no superan 1000 ppm,  
c) opcionalmente disolventes y  
d) opcionalmente aditivos.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que se hacen reaccionar
- 20 a) al menos un di- y/o un triisocianato orgánicos,  
b) uno o varios catalizadores que contienen al menos una sal de fosfonio que se va a usar de acuerdo con la invención, no superando en total los contenidos de agua de los catalizadores 1000 ppm,  
c) opcionalmente disolventes y  
d) opcionalmente aditivos.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que se hacen reaccionar
- a) al menos un di- y/o un triisocianato orgánicos,  
b) uno o varios catalizadores que contienen al menos un polifluoruro de fosfonio cuaternario que se va a usar de acuerdo con la invención, no superando en total los contenidos de agua de los catalizadores 1000 ppm,  
c) opcionalmente disolventes y  
30 d) opcionalmente aditivos.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** se lleva a cabo el procedimiento en el intervalo de temperaturas de entre 0 °C y +250 °C.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado porque** el procedimiento se interrumpe después de que se haya convertido del 5 al 80 % del diisocianato monomérico empleado.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 8, **caracterizado porque** el catalizador se emplea en una proporción entre 1 mol-ppm y el 1 % en moles con respecto a la cantidad de monómeros.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizado porque** el monómero que no ha reaccionado se separa de la mezcla de reacción.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 10, **caracterizado porque** en el procedimiento se emplea al menos un isocianato seleccionado del grupo que comprende hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentano-1,5-diisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato (IMCI), isoforonadiisocianato (IPDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)benzoceno (XDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI), 2,4- así como 2,6-toluidenodiisocianato (TDI), bis(4-isocianatofenil)metano (4,4'MDI), 4-isocianatofenil-2-isocianatofenilmetano (2,4'MDI) y productos de varios núcleos que se pueden obtener mediante policondensación de formaldehído-anilina y posterior conversión de las (poli)aminas resultantes en los correspondientes (poli)isocianatos (MDI polimérico).
- 45