

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 659**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/06** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

**C08G 18/02** (2006.01)

**C08G 18/18** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2015 PCT/EP2015/053085**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015 WO15124503**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2015 E 15705580 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 3107922**

54 Título: **Procedimiento para la modificación de isocianatos mediante el uso de catalizadores con secuencia de N-P-N**

30 Prioridad:

**18.02.2014 EP 14155524**

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

**14.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RICHTER, FRANK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 681 659 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 modificación de isocianatos mediante el uso de catalizadores con secuencia de N-P-N

La invención se refiere a un procedimiento para la modificación de isocianatos en el que se oligomeriza al menos un isocianato orgánico monomérico con una funcionalidad NCO > 1 en presencia de al menos un catalizador, así como al uso de un catalizador de este tipo.

La oligo- o polimerización de isocianatos, en particular con formación de mezclas de oligómeros de mayor peso molecular con estructuras de urediona ("dímero"), isocianurato ("trímero") y/o iminooxadiazindiona ("trímero asimétrico") en el armazón de la molécula, 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.

Se ha establecido una serie de procedimientos técnicos para la modificación de isocianatos, haciendo reaccionar, por norma general, el isocianato que se va 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 que se va 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.

Como catalizadores de modificación han dado buen resultado bases neutras y compuestos de estructura iónica. Los últimos se pueden emplear la mayoría de las veces en una cantidad muy pequeña y conducen de forma extraordinariamente rápida al resultado deseado. En el caso de las bases neutras no siempre es así dependiendo del monómero que se va a hacer reaccionar y la base neutra usada, no obstante, es prácticamente imposible deducir relaciones de estructura-acción o actividad (compárese con Chem. Eur. J. 2009, 15, 5200 - 5202).

La posibilidad de usar como catión para el anión catalíticamente activo con respecto a isocianatos tal como hidróxido, alcanoato, alcoxilato, etc. también tetraorganilamonio o -fosfonio 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.

Además se conoce el uso de fluoruros e hidrogenopolifluoruros, los últimos son productos de adición estables de HF a compuestos que contienen iones fluoruro, opcionalmente también en forma de sus sales de amonio o fosfonio, para la modificación de isocianatos entre otras cosas por los documentos EP 962 455 A1, EP 962 454 A1, EP 896 009 A1, EP 798 299 A1, EP 447 074 A1, EP 379 914 A1, EP 339 396 A1, EP 315 692 A1, EP 295 926 A1 así como EP 235 388 A1.

No obstante, los (hidrogenopoli)fluoruros de tetraorganilamonio y fosfonio del estado de la técnica al llevar a cabo la reacción de modificación presentan con frecuencia 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.

Esta desventaja no se elimina también siempre por la adición de aminosilanos a las sustancias que presentan iones fluoruro de una forma satisfactoria, tal como se describe en el documento EP 1 318 160 A1. Posiblemente, los compuestos descritos en ese documento como fuente de fluoruro sin la adición de aminosilanos son inactivos o no presentan una actividad suficiente para la trimerización de isocianato.

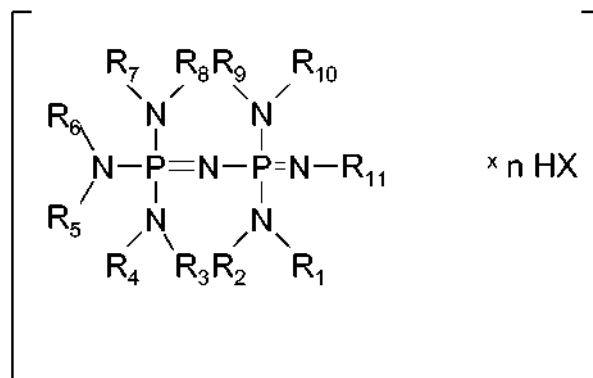
El documento US 5.260.436 B desvela la reacción catalizada de isocianatos aromáticos con bases bicíclicas especiales que presentan enlaces P-N (los denominados fosfatranos) hasta dar isocianuratos. En J. Org. Chem. 2010, 75, 5308-5311 se señala no obstante explícitamente que no tiene lugar la reacción correspondiente con isocianatos alifáticos.

Según la enseñanza del documento CN 102964566 se pueden obtener productos que contienen trímeros asimétricos, siendo por norma general la actividad de los catalizadores inaceptablemente baja para la realización técnica del procedimiento y apareciendo una descomposición de catalizador de forma extremadamente rápida con formación de amidas de ácido fosfórico carcinogénicas, por ejemplo HMPT. Esto está demostrado en el Ejemplo Comparativo 5 de la presente solicitud. Además, los productos del procedimiento del documento CN 102964566, a diferencia de las indicaciones distintas en el documento citado, están muy contaminados con productos secundarios perjudiciales, en particular con uretoniminas.

El documento EP 2 415 795 A1 describe (hidrogenopoli)fluoruros de tetraorganilfosfonio muy estables, que no presentan estas desventajas, sin embargo no están disponibles en el mercado y solo se pueden preparar con complejidad.

La invención se basaba en el objetivo de poner a disposición un procedimiento mejorado para la modificación de isocianatos en el que se empleasen compuestos fácilmente obtenibles en el mercado o que se pudiesen preparar fácilmente a partir de reactantes económicos como catalizadores, que presentasen una elevada selectividad y actividad catalítica con una estabilidad de catalizador al mismo tiempo buena.

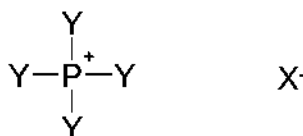
- 5 Este objetivo se resuelve mediante un procedimiento para la modificación de isocianatos en el que se oligomeriza al menos un isocianato orgánico monomérico con una funcionalidad NCO > 1 en presencia de al menos un catalizador, estando caracterizado el procedimiento porque el catalizador comprende al menos un compuesto con secuencia de N-P-N, que está seleccionado de compuestos de Fórmula I



10

(Fórmula I)

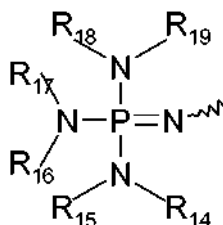
y/o compuestos de Fórmula II



(Fórmula II)

- 15 en donde HX se refiere a un ácido con un valor de pKs  $\geq 2$ , X<sup>-</sup> al anión de un ácido con un valor de pKs  $\geq 2$  y n a un número entero o fraccionado de 0 a 20,

en donde Y se refiere a R<sub>12</sub>(R<sub>13</sub>)N- y/o uno o varios sustituyentes de la estructura de la Fórmula III



20

(Fórmula III)

y

en la que R<sub>1</sub> a R<sub>19</sub> se refieren, independientemente entre sí, a sustituyentes iguales o distintos seleccionados de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o

- 25 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> y R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> se refieren, independientemente entre sí, a sustituyentes iguales o distintos seleccionados de grupos alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilenos C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y pueden formar con el átomo de N unido a P un anillo de 3 a 12 miembros.

- 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 y de las condiciones de reacción, en el procedimiento de acuerdo con la invención se producen poliisocianatos del denominado tipo trímero de isocianato (es decir, que contienen estructuras de isocianurato y/o iminooxadiazindiona) con una parte reducida de grupos uretdiona ("dímeros de isocianato"). Con temperatura creciente de la reacción, por norma general aumenta la cantidad de los últimos en los productos del procedimiento.
- En el marco de la presente invención, secuencia de N-P-N significa que el compuesto presenta una sucesión de átomos nitrógeno-fósforo-nitrógeno, pudiendo estar presentes entre estos átomos enlaces simples o incluso múltiples. También uno o incluso varios átomos de esta secuencia pueden llevar una carga positiva o negativa.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención, el anillo de 3-12 miembros puede contener al menos un heteroátomo, seleccionado entre N, O y S y/o un sustituyente con un heteroátomo de este tipo.
- X<sup>-</sup> puede referirse, por ejemplo, a OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> o el anión de alcoholes, fenoles y ácidos alcanóicos. De forma análoga, HX se puede referir a H<sub>2</sub>O, HF o un alcohol, un fenol o un ácido alcanóico. El ácido HX o el ácido perteneciente al anión X<sup>-</sup> puede presentar en particular un valor de pKs  $\geq 2,5$ , preferentemente  $\geq 3,0$  o incluso  $\geq 3,10$ .
- En una configuración ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, n se refiere a un número entero o fraccionado de 1 a 10.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención puede estar previsto además que la oligomerización se lleve a cabo con presencia de un disolvente y/o aditivo.
- Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear en principio todos los mono-, di- o poliisocianatos monoméricos conocidos del estado de la técnica en solitario o en mezclas discretas entre sí. A modo de ejemplo se puede mencionar: hexametildiisocianato (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- y 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 polinucleares que se pueden obtener mediante la policondensación de formaldehído-anilina y la posterior conversión de las (poli)aminas resultantes en los correspondientes (poli)isocianatos (MDI polimérico).
- Se prefieren los diisocianatos alifáticos monoméricos, es decir, diisocianatos en los que los dos grupos NCO están unidos a un átomo de carbono con hibridación sp<sup>3</sup>. Se prefieren en particular hexametildiisocianato (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).
- Para la presente invención se puede emplear la totalidad de los isocianatos que se han mencionado anteriormente, con independencia del procedimiento por el cual se hayan preparado, es decir, de si se han generado por ejemplo con o sin el uso de fosgeno.
- La cantidad del catalizador que se va a emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención se rige en primer lugar por el isocianato usado y la velocidad de reacción pretendida y se encuentra preferentemente en del 0,001 al 5 % en moles con respecto a la suma de las cantidades de sustancias del isocianato monomérico empleado y del catalizador. Además, preferentemente se emplean del 0,002 al 2 % en moles de catalizador.
- El catalizador se puede emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención no diluido o disuelto en disolventes. A este respecto, como disolventes se consideran todos los compuestos que no reaccionan con el catalizador y que son capaces de disolver el mismo en un grado suficiente, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, alcoholes, ésteres así como éteres. Preferentemente se usan 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 discretos de reacción, preferentemente después de que se hayan hecho reaccionar del 5 al 80 %, de forma particularmente preferente del 10 al 60 % del isocianato monomérico empleado.
- 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 fuertes o derivados de ácidos (por ejemplo, cloruro de benzoilo, ésteres 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 y otros procedimientos conocidos por el experto en la materia.
- En comparación con la catálisis por catalizadores a base de sales de fosfonio cuaternarias sencillas, por ejemplo,

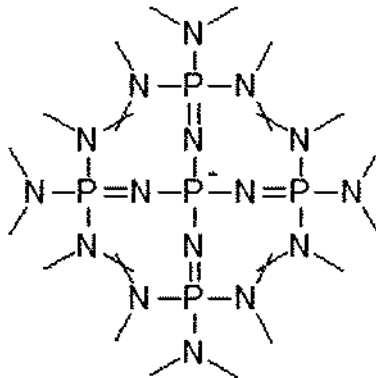
- 5 aquellas con un catión de tetra-n-butilfosfonio (véase ejemplos comparativos 1a a 1d), en el procedimiento de acuerdo con la invención en caso de condiciones de reacción por lo demás iguales se observa un periodo de aplicación de catalizador claramente mejorado, que no disminuye tan intensamente con un aumento de la temperatura como con los compuestos que se han mencionado anteriormente del estado de la técnica. Esto se ilustra en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos por la frecuencia de renovación (TOF). La última, con respecto a 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 (medido en segundos), se define según la siguiente ecuación:

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

- 10 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.

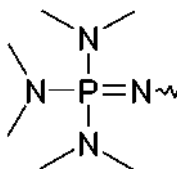
Es particularmente sorprendente que las bases neutras con al menos una unidad de N-P-N-P-N, tales como por ejemplo  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2=\text{NEt}$  o  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2=\text{N}^t\text{Bu}$  no presentan ningún tipo de tendencia de descomposición en el medio de isocianato como sus derivados más pobres en una unidad de  $=(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}$  (compárese con el documento CN 102964566 y el Ejemplo Comparativo 5) e incluso los productos de adición de HX extremadamente sencillos de preparar a estas bases neutras (para el significado de X véase anteriormente en el texto) son catalíticamente activos. Los productos de adición de ácidos débiles tales como HF, ácido acético y ácido pívico a bases neutras de catalizador, tales como tributilfosfina, piridina, tributilamina así como las bases P1 del documento CN 102964566, cuya actividad, a pesar de que es en ocasiones muy baja, para la modificación de isocianato es conocida, no lo son (Ejemplo Comparativo 6). En una configuración particularmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, por tanto, el compuesto con la secuencia de N-P-N-P-N está seleccionado de compuestos de la fórmula  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2=\text{NR}_{20}$ , teniendo  $\text{R}_{20}$  el mismo significado que  $\text{R}_{11}$ , en particular  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2=\text{NEt}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2=\text{N}^t\text{Bu}$  o mezclas de los mismos y sus productos de adición de HX, estando seleccionado HX en particular de HF.

- 25 En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, el catión del compuesto con secuencia de N-P-N de acuerdo con la Fórmula II se corresponde con la siguiente Fórmula IV



(Fórmula IV)

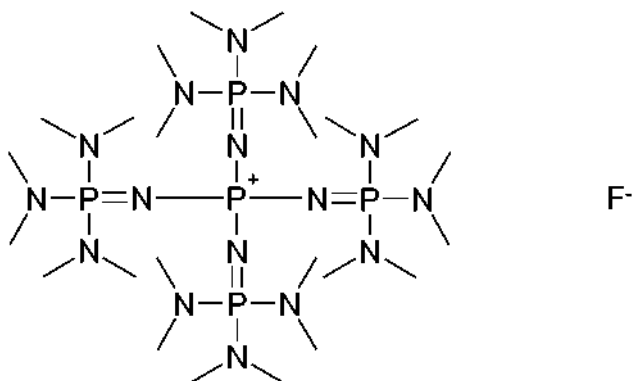
- 30 en la que X<sup>-</sup> está seleccionado en particular de F<sup>-</sup>, HF<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> o mezclas de los mismos. En la Fórmula IV, por tanto, los grupos amino terminales son grupos dimetilamino de acuerdo con la siguiente Fórmula V:



(Fórmula V)

La denominación IUPAC del catión de la Fórmula IV es 1,1,1,5,5,5-hexakis(dimetilamino)-3,3-bis[[tris(dimetilamino)-lambda<sup>5</sup>-fosfaniliden]amino]-1lambda<sup>5</sup>,5lambda<sup>5</sup>-trifosfaza-1,4-dien-3-ilo.

De forma muy particularmente preferente, el catalizador comprende el siguiente compuesto de la fórmula VI o está compuesto del mismo, es decir, de un compuesto con el catión de la Fórmula IV y fluoruro como anión así como sus productos de adición de HF (difluoruros, trifluoruros, etc.):



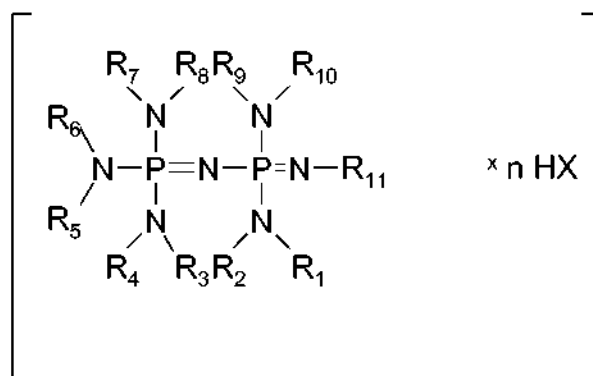
5 (Fórmula VI)

Muy en general, con una proporción de HF creciente se observa en los productos de adición de acuerdo con la invención una selectividad creciente con respecto a la formación de trímeros asimétricos (iminoxadiazindionas) mientras que los aniones que contienen O conducen a la formación prácticamente exclusiva de isocianuratos.

10 Los productos o las mezclas de productos que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención representan, por tanto, materiales de partida que se pueden usar de forma diversa para la producción de plástico o plásticos dado el caso esponjados así como barnices, agentes de revestimiento, adhesivos y aditivos. En particular son adecuados para la preparación de barnices de poliuretano de uno y dos componentes, dado el caso dispersables en agua, dado el caso en forma bloqueada con NCO, a causa de su viscosidad de solución así como de masa fundida reducida en comparación con los productos basados (sobre todo) en isocianurato-poliisocianato con un perfil de propiedades por lo demás al mismo nivel o mejorado. Así, los productos del procedimiento de acuerdo con la invención a base de HDI también con alta dilución en disolventes de barniz son más estables frente a la aparición de floculaciones o enturbiamientos que los correspondientes productos del estado de la técnica.

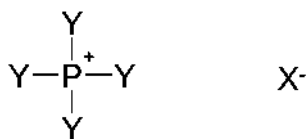
20 Los productos del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear como tales o junto con otros derivados de isocianato del estado de la técnica, tales como por ejemplo poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, biuret, alofanato, isocianurato y/o uretano, cuyos grupos NCO libres se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

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de un catalizador que comprende un compuesto con secuencia de N-P-N que está seleccionado de compuestos de la fórmula I



25 (Fórmula I)

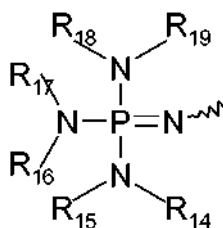
y/o compuestos de la Fórmula II



(Fórmula II)

en donde HX se refiere a un ácido con un valor de pKs  $\geq 2$ , X<sup>-</sup> al anión de un ácido con un valor de pKs  $\geq 2$  y n a un número entero o fraccionado de 0 a 20,

5 en donde Y se refiere a R<sub>12</sub>(R<sub>13</sub>)N- y/o uno o varios sustituyentes de la estructura de la Fórmula III



(Fórmula III)

y

10 en la que R<sub>1</sub> a R<sub>19</sub> se refieren, independientemente entre sí, a sustituyentes iguales o distintos seleccionados de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o

en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> y R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> se refieren, independientemente entre sí, a sustituyentes iguales o distintos seleccionados de grupos alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilenos C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y pueden formar con el átomo de N unido a P un anillo de 3 a 12 miembros,

para la oligomerización de isocianatos orgánicos monoméricos con una funcionalidad NCO > 1.

15 La presente invención se explica con más detalle a continuación mediante ejemplos y ejemplos comparativos, sin embargo, sin limitar la misma a estos.

#### **Ejemplos:**

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

20 Las informaciones con respecto a la composición estructural del producto se establecieron mediante espectroscopía de RMN. Las mediciones se realizaron en los aparatos DPX 400 o DRX 700 de la empresa Bruker en muestras aproximadamente al 5 % (RMN de <sup>1</sup>H) o aproximadamente al 50 % (RMN de <sup>13</sup>C) en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> seco con una frecuencia de 400 o 700 MHz (RMN de <sup>1</sup>H) o 100 o 176 MHz (RMN de <sup>13</sup>C). Como referencia para la escala de ppm se recurrió a cantidades pequeñas de tetrametilsilano en disolvente con 0 ppm de desplazamiento químico de RMN de <sup>1</sup>H.

25 Como alternativa se referenció a la señal del C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>H contenido en el disolvente: 7,15 ppm de desplazamiento químico de RMN de <sup>1</sup>H, 128,02 ppm de desplazamiento químico de RMN de <sup>13</sup>C. Los datos del 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 el documento EP-A 896 009).

30 La determinación de los contenidos de monómeros residuales se realizó mediante cromatografía de gases en el aparato 6890 N Network GC System de la empresa Agilent Technologies.

Se determinó el contenido de fósforo de todas las muestras mediante análisis de fluorescencia de rayos X (RFA) en el aparato S8 Tiger de la empresa Bruker AXS sin desintegración previa (medición directa).

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

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

Los catalizadores no disponibles en el mercado se obtuvieron según procedimientos conocidos por la bibliografía

(Chem. Eur. J. 2006, 12, 429-437 y bibliografía citada allí).

La frecuencia de renovación (TOF) se define según la siguiente ecuación:

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

5 Allí se determina la cantidad de sustancia de los grupos NCO A que se ha convertido en la oligomerización mediante titulación de acuerdo con la norma DIN 53 185.

B describe la cantidad de sustancia de catalizador B empleada para la oligomerización, que se calcula a partir de la pesada.

T indica la velocidad de reacción en segundos.

#### Ejemplos 1a a 1d - Ejemplos comparativos

- 10 1a) Catalizador: hidróxido de tetra-n-butilfosfonio, al 0,8 % en iso-propanol  
 1b) Catalizador: (hidrogeno)difluoruro de tetra-n-butilfosfonio, al 70 % en iso-propanol  
 1c) Catalizador: acetato de tetra-n-butilfosfonio, al 22 % en 2-etilhexanol  
 1d) Catalizador: pivalato de tetra-n-butilfosfonio, al 23 % en 2-etilhexanol

15 En un recipiente de esmerilado plano de doble pared, atemperado por un circuito externo a la temperatura de inicio en cada caso deseada, con agitador, refrigerador de reflujo conectado a una instalación de gas inerte (nitrógeno/vacío) y termómetro se dispusieron 1000 g de HDI y se liberaron mediante una agitación de una hora al vacío (<1 mbar) de los gases disueltos. Después de la aireación con nitrógeno se dosificó la cantidad de catalizador indicada en la Tabla 1 de tal manera que no se superó la temperatura máxima indicada en la Tabla 1. Después de que se hubieran convertido aproximadamente 1 mol de grupos NCO, indicado por la consecución de un índice de refracción (medido a 20 °C;  $n_D^{20}$ ) entre 1,4600 y 1,4620, se desactivó el catalizador mediante la adición de una cantidad equivalente al catalizador de ácido p-toluenosulfónico (como solución aproximadamente al 50 % en isopropanol), se siguió agitando durante otros 30 min a temperatura de reacción y a continuación se trató. El tiempo entre la primera adición de catalizador y la adición de la solución de ácido toluenosulfónico se usó para el cálculo de la TOF indicada en la Tabla 1 (definición véase anteriormente en el texto). Si se llevaron a cabo varios ensayos a la misma temperatura de reacción, en cada caso en el primer ensayo el catalizador se dosificó más lento y en parte también de forma discontinua para establecer la cantidad óptima para el siguiente ensayo. En el mismo se dosificó el catalizador más rápidamente o ya después de la adición de menos catalizador y/o después de un tiempo más corto se obtuvo la conversión objetivo, lo que conduce a mayores valores de TOF.

30 El tratamiento 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: 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 de cola (paso inicial). La resina de poliisocianato se separó y el destilado se recogió en un segundo aparato de agitación de esmerilado plano, que está estructurado de forma idéntica al primero, y se rellenó 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. Los resultados se pueden obtener de la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo		Catalizador			$n_D^{20}$ con adición de agente de detención	Temperatura de reacción [°C]		TOF
n.º		Catión	Anión	Cantidad [g]		Inicio	Máx.	
1a-	A	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	13,1	1,4603	60	63	0,21
1a-	B	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	10,8	1,4605	60	62	0,76
1a-	C	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	27,6	1,4617	80	83	0,31



(continuación)

Ejemplo		Catalizador			$n_D^{20}$ con adición de agente de detención	Temperatura de reacción [°C]		TOF
n.º		Catión	Anión	Cantidad [g]		Inicio	Máx.	
1a-	D	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	26,5	1,4609	80	84	0,70
1a-	E	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	61,9	1,4611	100	103	0,12
1a-	F	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	46,7	1,4610	100	102	0,25
1b-	A	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	0,4	1,4601	60	62	1,3
1b-	B	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	0,3	1,4600	60	63	1,3
1b-	C	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	0,5	1,4600	80	84	0,5
1b-	D	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1,1	1,4600	100	105	0,2
1b-	E	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	3,9	1,4602	120	127	0,1
1b-	F	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	11,9	1,4602	140	152	0,1
1c-	A	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	6,0	1,4610	60	62	0,05
1c-	B	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,7	1,4606	60	62	0,05
1c-	C	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	8,1	1,4605	80	82	0,04
1c-	D	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	9,0	1,4608	80	82	0,04
1c-	E	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	15,3	1,46.09	100	102	0,02
1c-	F	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	15,3	1,4612	100	101	0,02
1d-	A	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	5,1	1,4600	60	63	0,05
1d-	B	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	6,8	1,4609	60	61	0,04
1d-	C	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	20,9	1,4608	80	81	0,01
1d-	D	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	13,4	1,4609	80	81	0,03
1d-	E	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	16,6	1,4607	100	100	0,02

(continuación)

Ejemplo		Catalizador			$n_D^{20}$ con adición de agente de detención	Temperatura de reacción [°C]		TOF
n.º		Catión	Anión	Cantidad [g]		Inicio	Máx.	
1d-	F	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	16,4	1,4604	100	101	0,02

Finalmente, se determinó el contenido de fósforo del destilado que quedaba al final de una serie realiza con catalizador idéntico:

Tabla 2

Ejemplo n.º		Catalizador		Contenido de P en el destilado [ppm]
		Catión	Anión	
1a-	F	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	73
1b-	F	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	730
1c-	F	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	970
1d-	F	n-Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	1200

5

**Ejemplos 2a a 2e-de acuerdo con la invención**

Se procedió como está indicado en el Ejemplo 1, con la diferencia de que como catalizador se emplearon sales con catión de tris(di-metilamino)-N-[tris(dimetilamino)-lambda<sup>5</sup>-fosfaniliden]-lambda<sup>5</sup>-fosfaniminio, Me<sub>12</sub>P<sub>2</sub>N<sup>+</sup>) en cada caso como soluciones aproximadamente al 10 % en isopropanol (3a: fluoruro, 3b: difluoruro, 3c: trifluoruro, 3d: acetato, 3e: pivalato). Los resultados se pueden desprender de la Tabla 3. En ninguno de los destilados el contenido de fósforo se encontraba por encima del límite de detección (aproximadamente 1 ppm).

10

Tabla 3

Ejemplo n.º		Catalizador		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Anión	Cantidad [g]	Inicio	Máx.	
2a-	A	F <sup>-</sup>	1,5	60	65	8,9
2a-	B	F <sup>-</sup>	1,4	60	68	10,5
2a-	C	F <sup>-</sup>	1,0	80	86	7,5
2a-	D	F <sup>-</sup>	0,9	80	85	8,2
2a-	E	F <sup>-</sup>	0,8	100	110	5,6
2a-	F	F <sup>-</sup>	0,7	100	109	7,5
2b-	A	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,4	60	65	2,0
2b-	B	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,2	60	65	2,4
2b-	C	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,2	80	89	3,1
2b-	D	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,1	80	85	3,5
2b-	E	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,0	100	109	3,5
2b-	F	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1,9	100	105	4,2

(continuación)

Ejemplo n.º		Catalizador		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Anión	Cantidad [g]	Inicio	Máx.	
2c-	A	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	3,5	60	63	2,0
2c-	B	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	3,2	60	63	2,5
2c-	C	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	2,9	80	82	2,0
2c-	D	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	2,8	80	82	2,1
2c-	E	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	2,7	100	105	2,5
2c-	F	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	2,6	100	105	2,8
2d-	A	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,5	60	62	2,2
2d-	B	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,2	60	61	2,4
2d-	C	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,2	80	83	2,9
2d-	D	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,1	80	83	3,5
2d-	E	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,9	100	106	3,9
2d-	F	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,8	100	106	4,0
2e-	A	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	3,6	60	66	3,4
2e-	B	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	3,5	60	66	4,2
2e-	C	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	3,1	80	82	5,2
2e-	D	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	2,9	80	81	5,6
2e-	E	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	2,8	100	101	5,9
2e-	F	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	2,8	100	101	6,5

**Ejemplos 3a a 3g – de acuerdo con la invención**

- 5 Se procedió como está indicado en el Ejemplo 1, con la diferencia de que como catalizador se emplearon a) triamida N<sup>'''</sup>-[P,P-bis(dimetilamino)-N-etilfosforimidoil]-N,N,N',N',N'',N''-hexametilfosforimídica como solución aproximadamente al 10 % en di-n-butiléter de dietilenglicol y sus productos de adición de ácido especificados a continuación con mayor detalle: b) fluoruro (producto de adición de HF a base neutra), c): difluoruro (producto de adición de 2 equivalentes de HF a base neutra), d): trifluoruro (producto de adición de 3 equivalentes de HF a base neutra), e): acetato (producto de adición de ácido acético a base neutra), f): pivalato (producto de adición de ácido pivalico a base neutra) g): hidróxido (producto de adición de agua a base neutra). Los resultados se pueden desprender de la Tabla 4. En ninguno de los destilados el contenido de fósforo se encontraba por encima del límite de detección (aproximadamente 1 ppm).

Tabla 4

Ejemplo n.º		Catalizador		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Anión	Cantidad [g]	Inicio	Máx.	
3a-	A	ninguno (base neutra)	5,0	60	69	0,7
3a-	B	ninguno (base neutra)	4,2	60	62	1,4
3a-	C	ninguno (base neutra)	4,1	80	85	1,8
3a-	D	ninguno (base neutra)	3,9	80	83	2,0

ES 2 681 659 T3

(continuación)

Ejemplo n.º		Catalizador		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Anión	Cantidad [g]	Inicio	Máx.	
3a-	E	ninguno (base neutra)	3,7	100	105	2,5
3a-	F	ninguno (base neutra)	3,5	100	103	2,9
3b-	A	F <sup>-</sup>	5,3	60	76	1,2
3b-	B	F <sup>-</sup>	5,0	60	62	2,5
3b-	C	F <sup>-</sup>	4,8	80	86	3,1
3b-	D	F <sup>-</sup>	4,5	80	82	3,5
3b-	E	F <sup>-</sup>	3,9	100	102	3,7
3b-	F	F <sup>-</sup>	3,5	100	100	3,9
3c-	A	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	3,5	60	78	6,2
3c-	B	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,8	60	75	7,5
3c-	C	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,5	80	88	8,3
3c-	D	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,2	80	82	8,5
3c-	E	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,2	100	105	9,5
3c-	F	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1,8	100	102	8,5
3d-	A	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	2,7	60	62	0,8
3d-	B	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	3,2	60	63	1,2
3d-	C	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	3,2	80	85	1,5
3d-	D	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	3,0	80	84	1,8
3d-	E	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	2,8	100	105	2,5
3d-	F	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	2,8	100	104	3,2
3e-	A	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3,8	60	65	1,0
3e-	B	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3,2	60	63	1,8
3e-	C	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3,2	80	88	1,9
3e-	D	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,9	80	85	2,2
3e-	E	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,8	100	105	2,8
3e-	F	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,5	100	105	3,3
3f-	A	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	4,0	60	65	1,1
3f-	B	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	3,5	60	63	1,7
3f-	C	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	3,2	80	85	1,8
3f-	D	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	2,5	80	86	2,0
3f-	E	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	2,5	100	110	2,2

(continuación)

Ejemplo n.º	Catalizador		Temperatura de reacción [°C]		TOF	
	Anión	Cantidad [g]	Inicio	Máx.		
3f-	F	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	2,4	100	105	2,8
3g-	A	OH <sup>-</sup>	2,8	60	68	1,8
3g-	B	OH <sup>-</sup>	2,5	60	65	2,5
3g-	C	OH <sup>-</sup>	2,2	80	85	3,5
3g-	D	OH <sup>-</sup>	2,0	80	88	3,8
3g-	E	OH <sup>-</sup>	1,8	100	108	4,2
3g-	F	OH <sup>-</sup>	1,6	100	110	4,5

**Ejemplos 4a a 4c – de acuerdo con la invención**

5 Se procedió como se indicó en el Ejemplo 1, con la diferencia de que como catalizador se emplearon en cada caso soluciones aproximadamente al 10 % de fluoruro de 1,1,1,5,5,5-hexakis(dimetilamino)-3,3-bis[[tris(dimetilamino)-lambda<sup>5</sup>-fosfaniliden]amino]-1lambda<sup>5</sup>,5lambda<sup>5</sup>-trifosfaza-1,4-dien-3-io en benceno (a) o de su producto de adición de HF (b, difluoruro) así como su producto de adición con 2 equivalentes de HF (c, trifluoruro). Los resultados se pueden desprender de la Tabla 5. En ninguno de los destilados el contenido de fósforo se encontraba por encima del límite de detección (aproximadamente 1 ppm).

Tabla 5

Ejemplo n.º	Catalizador		Temperatura de reacción [°C]		TOF	
	Anión	Cantidad [g]	Inicio	Máx.		
4a-	A	F <sup>-</sup>	5,8	60	60	0,6
4a-	B	F <sup>-</sup>	5,4	60	60	0,8
4a-	C	F <sup>-</sup>	5,2	80	81	1,2
4a-	D	F <sup>-</sup>	5,0	80	81	1,4
4a-	E	F <sup>-</sup>	4,5	100	100	1,8
4a-	F	F <sup>-</sup>	4,2	100	100	2,2
4b-	A	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	12,8	60	63	0,9
4b-	B	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	11,5	60	62	1,1
4b-	C	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	11,0	80	83	1,4
4b-	D	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	10,5	80	82	1,6
4b-	E	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	10,4	100	103	1,8
4b-	F	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	9,8	100	104	2,2
4c-	A	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	7,0	60	69	3,4
4c-	B	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	6,5	60	65	4,2
4c-	C	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	6,2	80	82	4,8

(continuación)

Ejemplo n.º		Catalizador		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Anión	Cantidad [g]	Inicio	Máx.	
4c-	D	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	5,9	80	83	5,1
4c-	E	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	5,8	100	105	5,1
4c-	F	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	5,8	100	102	5,3

5 Como se ve con la comparación de los resultados de las series de ensayos comparativos 1a a 1d con los de las series de ensayos 2 - 4 de acuerdo con la invención, en el caso del uso de los catalizadores de acuerdo con la invención de forma muy general se puede conseguir una mayor TOF que en los correspondientes ensayos comparativos, que se llevaron a cabo a una temperatura similar y con un anión idéntico. Además destaca que con un aumento de la temperatura de reacción en los ejemplos de acuerdo con la invención la TOF aumenta y no disminuye como en los ejemplos comparativos. En los destilados se pudo encontrar, si es que se pudo encontrar, solo 10 cantidades extremadamente bajas de productos de descomposición de catalizador. Esto no se debe a la circunstancia de que los productos de descomposición posiblemente formados a causa de su posiblemente menor volatilidad con el tratamiento por destilación no pasan al destilado, como arrojaron los exámenes analíticos de las resinas pobres en monómeros, que no proporcionaron indicio alguno de la presencia de tales productos de descomposición.

15 Mientras que con el ejemplo de los catalizadores con aniones que contienen oxígeno se obtuvieron resinas de poliisocianato con estructuras muy predominantemente de isocianurato junto con pocos grupos uretdiona, uretano, alofanato e iminooxadiazindiona, los catalizadores que contenían flúor en el anión proporcionaron productos con estructuras de iminooxadiazindiona aparte de estructuras de isocianurato y los otros productos secundarios de isocianato que se han mencionado anteriormente. La proporción de grupos iminooxadiazindiona aumentó con una mayor proporción de flúor en el anión, es decir, con la transición de los fluoruros sencillos a difluoruros y trifluoruros, de forma significativa. A su vez se redujo con una mayor temperatura de reacción a favor de la formación de isocianurato y (en mayor medida) uretdiona. Las uretoniminas no se hallaron en las resinas de acuerdo con la 20 invención incluso a una mayor temperatura de reacción, en los productos de los ensayos comparativos a las temperaturas de reacción por encima de 80 °C se pudieron detectar por trazas y por encima de 100 °C de forma inequívoca (aproximadamente el 1-3 % en moles con respecto a la suma de los productos secundarios de isocianato). Asociado a esto, los contenidos de monómeros residuales de las resinas libres de uretonimina no se 25 encontraban nunca por encima del 0,1 %, mientras que los de las resinas de los ensayos comparativos en parte se encontraban claramente por encima.

#### Ejemplos 5a a 5d - ejemplos comparativos en cuanto al documento CN 102964566

30 En cada caso 100 g de HDI se calientan a 60 °C y se mezclan por porciones con los compuestos mencionados a continuación:

- a) 2-(terc-butilimino)-N,N-dietil-1,3-dimetil-1,3,2lambda<sup>5</sup>-diazafosfinan-2-amina
- b) triamida N,N,N',N',N'',N'''-hexametil-N'''-(2,4,4-trimetilpentano-2-il)fosforimídica
- c) triamida N'''-terc-butil-N,N,N',N',N'',N'''-hexametilfosforimídica
- 35 d) 1-[N-terc-butil-P,P-di(pirrolidin-1-il)fosforimidoil]pirrolidina

de tal modo que después de la reacción incipiente, indicado por una ligera exotermia y/o un aumento del índice de refracción, en primer lugar se siguió agitando sin adición adicional de catalizador a 60 °C con control de n<sub>D</sub> y se catalizó de nuevo si ya no se registró ningún aumento más del índice de refracción.

40 En todos los ensayos, después de un breve aumento del índice de refracción después de la adición de catalizador no se pudo detectar más progreso de la reacción (perfil de n<sub>D</sub>-tiempo en forma escalonada), de tal modo que no tiene sentido la indicación de una frecuencia de renovación.

Mediante espectroscopía de RMN de <sup>31</sup>P se encontró que el "catalizador" añadido se convierte directamente después del contacto con el isocianato cuantitativamente en las amidas de ácido fosfórico (carcinogénicas):

- a) 2-óxido de N,N-dietil-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfinan-2-amina

b) y c) triamida de ácido N,N,N',N',N'',N''-hexametilfosfórico

o

d) 1,1'1''-fosforiltripirrolidina.

5 Un análisis de la composición estructural de las mezclas de reacción con respecto a los productos secundarios de NCO dio en todos los casos proporciones por encima del 9 % en moles (con respecto a la suma de los productos secundarios de NCO) de uretonimina junto con isocianurato (componente principal) iminooxadiazindiona y uretdiona.

Se prescindió de un tratamiento por destilación de las preparaciones de reacción a causa del potencial toxicológico de los productos de descomposición de "catalizador".

10 **Ejemplos 6a a 6e - ejemplos comparativos de productos de adición de ácido a bases neutras del estado de la técnica**

Se procedió mediante el uso de los siguientes reactivos

a) producto de adición de tri-n-butilfosfina-HF, al 20 % disuelto en 2-etilhexanol

b) complejo de piridina-HF. Al 40 % disuelto en iso-PrOH

c) producto de adición de tri-n-butilamina-HF, al 25 % disuelto en iso-PrOH

15 d) producto de adición de tri-n-butilamina-ácido acético, al 40 % disuelto en iso-PrOH

e) producto de adición de tri-n-butilamina-agua, al 40 % disuelto en iso-PrOH

o

f) el producto de adición del catalizador empleado en el ejemplo comparativo 5c (triamida N''-terc-butil-N,N,N',N',N'',N''-hexametilfosforimidica) y ácido píválico, al 40 % disuelto en THF

20 como se indica en el ejemplo comparativo 5.

En ningún caso se pudo observar una reacción de los grupos isocianato entre sí, únicamente (con cantidades muy elevadas de reactivo añadido) se pudieron detectar productos secundarios de la reacción estequiométrica entre isocianato y reactivo o su disolvente (productos de adición de HF, amidas de ácido, uretanos etc.).

**Ejemplo 7 de acuerdo con la invención**

25 Se procedió como se indica en el Ejemplo 1, con la diferencia de que como catalizador se emplearon sales con catión de tetrakis[ciclohexil(metil)amino]fosfonio en cada caso como soluciones aproximadamente al 15 % en isopropanol/metanol, 1:1 (7a: fluoruro, 7b: difluoruro, 7c: trifluoruro, 7d: acetato, 7e: pivalato). Los resultados se pueden desprender de la Tabla 6. En ninguno de los destilados el contenido de fósforo se encontraba por encima del límite de detección (aproximadamente 1 ppm).

30

Tabla 6

Ejemplo n.º		Catalizador		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Anión	Cantidad [g]	Inicio	Máx.	
7a-	A	F <sup>-</sup>	4,5	60	69	0,7
7a-	B	F <sup>-</sup>	3,8	60	64	0,9
7a-	C	F <sup>-</sup>	3,8	80	85	1,1
7a-	D	F <sup>-</sup>	3,6	80	84	1,3
7a-	E	F <sup>-</sup>	3,5	100	102	1,5
7a-	F	F <sup>-</sup>	3,2	100	101	1,9
7b-	A	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	5,3	60	66	0,5
7b-	B	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	4,5	60	68	0,8
7b-	C	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	5,1	80	85	0,8

(continuación)

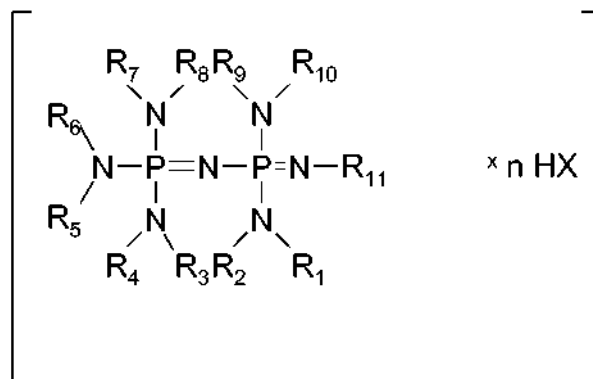
Ejemplo n.º		Catalizador		Temperatura de reacción [°C]		TOF
		Anión	Cantidad [g]	Inicio	Máx.	
7b-	D	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	4,6	80	84	0,9
7b-	E	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	4,2	100	106	1,2
7b-	F	[HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	3,9	100	104	1,4
7c-	A	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	9,3	60	62	0,7
7c-	B	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	8,5	60	61	0,8
7c-	C	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	8,2	80	82	0,9
7c-	D	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	8,1	80	82	1,1
7c-	E	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	7,9	100	104	1,5
7c-	F	[H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	6,5	100	103	1,8
7d-	A	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	10,2	60	60	0,4
7d-	B	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	9,5	60	60	0,4
7d-	C	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	9,5	80	80	0,8
7d-	D	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	8,4	80	80	0,9
7d-	E	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	8,2	100	102	0,9
7d-	F	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	8,2	100	101	1,0
7e-	A	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	11,5	60	61	0,5
7e-	B	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	10,9	60	61	0,5
7e-	C	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	10,8	80	82	0,8
7e-	D	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	10,5	80	81	0,9
7e-	E	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	10,5	100	102	1,2
7e-	F	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	10,2	100	102	1,4



REIVINDICACIONES

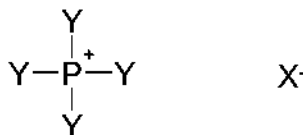
1. Procedimiento para la modificación de isocyanatos, en el que se oligomeriza al menos un isocianato orgánico monomérico con una funcionalidad de NCO > 1 en presencia de al menos un catalizador, **caracterizado porque**

5 el catalizador comprende al menos un compuesto con secuencia de N-P-N, que está seleccionado de compuestos de la fórmula I



(Fórmula I)

y/o compuestos de la Fórmula II

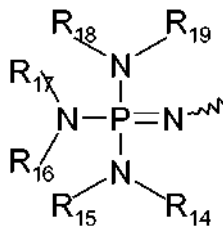


10

(Fórmula II)

en donde HX representa un ácido con un valor de pKs ≥ 2, X<sup>-</sup> al anión de un ácido con un valor de pKs ≥ 2 y n a un número entero o fraccionado de 0 a 20,

en donde Y representa R<sub>12</sub>(R<sub>13</sub>)N- y/o uno o varios sustituyentes de la estructura de la Fórmula III



15

(Fórmula III)

y

en donde R<sub>1</sub> a R<sub>19</sub> representan, independientemente entre sí, a sustituyentes iguales o distintos seleccionados de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o

20

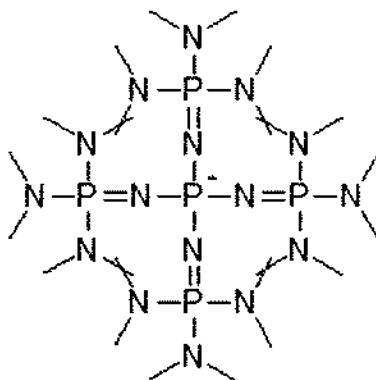
en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> y R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> representan, independientemente entre sí, a sustituyentes iguales o distintos seleccionados de grupos alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilenos C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y pueden formar con el átomo de N unido a P un anillo de 3 a 12 miembros.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el anillo de 3-12 miembros contiene al menos un heteroátomo seleccionado entre N, O y S y/o un sustituyente con un heteroátomo de este tipo.

25

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** X<sup>-</sup> representa OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> o el anión de alcoholes, fenoles y ácidos alcanóicos y/o porque HX representa H<sub>2</sub>O, HF o un alcohol, un fenol o un ácido alcanóico.

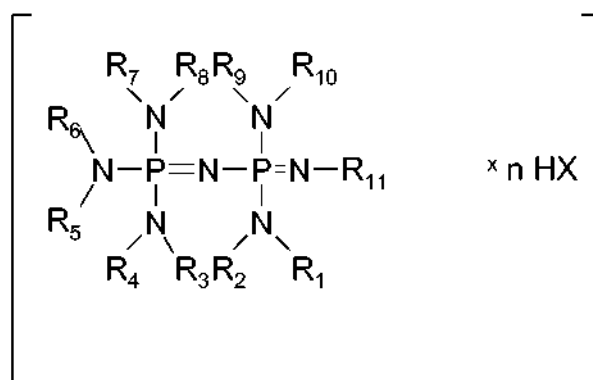
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ácido HX y/o el ácido perteneciente al anión  $X^-$  presentan un valor de  $pK_s \geq 2,5$ , en particular  $\geq 3,0$ , preferentemente  $\geq 3,10$ .
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** n representa un número entero o fraccionado de 1 a 10.
- 5 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la oligomerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente y/o un aditivo.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el isocianato orgánico monomérico está seleccionado de diisocianatos alifáticos, en particular de hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentan-1,5-diisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiisocianato, 4-  
10 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) o mezclas de los mismos.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador de la fórmula I se emplea en una cantidad del 0,001 al 5 % en moles con respecto a la suma de las cantidades de  
15 sustancias del isocianato orgánico monomérico empleado y del catalizador, preferentemente del 0,002 al 2 % en moles de catalizador.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto con secuencia de N-P-N está seleccionado de  $(Me_2N)_3P=N-P(NMe_2)_2=NEt$ ,  $(Me_2N)_3P=N-P(NMe_2)_2=N^tBu$ , o mezclas de los mismos, estando HX seleccionado en particular de HF.
- 20 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catión del compuesto con secuencia de N-P-N de acuerdo con la fórmula II se corresponde con la siguiente fórmula IV



(Fórmula IV)

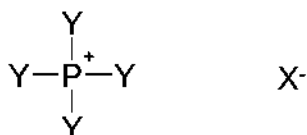
y  $X^-$  está seleccionado en particular de  $F^-$ ,  $HF_2^-$ ,  $H_2F_3^-$  o mezclas de los mismos.

- 25 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de  $0^\circ C$  a  $+250^\circ C$ , preferentemente de  $20^\circ C$  a  $180^\circ C$ , de forma particularmente preferente de  $40^\circ C$  a  $150^\circ C$ .
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la oligomerización se interrumpe después de que se haya convertido del 5 al 80 % en peso del isocianato orgánico monomérico  
30 empleado, preferentemente del 10 al 60 % en peso.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** la oligomerización se interrumpe al desactivarse el catalizador, en particular por adición de un ácido o de un derivado de ácido tal como cloruro de benzóilo, un éster ácido de ácidos que contienen fósforo o azufre, estos propios ácidos, unión por adsorción del catalizador y posterior separación por filtración o combinaciones de los mismos.
- 35 14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizado porque** se separa el isocianato orgánico monomérico que no ha reaccionado de la mezcla de reacción.
15. Uso de un catalizador, que comprende un compuesto con secuencia de N-P-N, que está seleccionado de compuestos de la fórmula I



(Fórmula I)

y/o compuestos de la Fórmula II

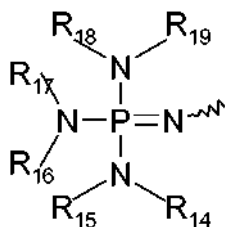


(Fórmula II)

5

en donde HX representa un ácido con un valor de pKs  $\geq 2$ , X<sup>-</sup> al anión de un ácido con un valor de pKs  $\geq 2$  y n a un número entero o fraccionado de 0 a 20,

en donde Y representa R<sub>12</sub>(R<sub>13</sub>)N- y/o uno o varios sustituyentes de la estructura de la Fórmula III



(Fórmula III)

10

y

en donde R<sub>1</sub> a R<sub>19</sub> representan, independientemente entre sí, a sustituyentes iguales o distintos seleccionados de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o

15 en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> y R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> representan, independientemente entre sí, a sustituyentes iguales o distintos seleccionados de grupos alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilenos C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y pueden formar con el átomo de N unido a P un anillo de 3 a 12 miembros para la oligomerización de isocianatos orgánicos monoméricos con una funcionalidad de NCO > 1.