

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 036**

51 Int. Cl.:
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03779884 .0**
96 Fecha de presentación: **11.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1578833**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54 Título: **SISTEMAS REACTIVOS QUE SE ENDURECEN A TEMPERATURA AMBIENTE.**

30 Prioridad:
15.11.2002 DE 10254376

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.01.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
DETIG-KARLOU, Kamelia;
SIMON, Joachim;
HOMANN, Malte;
STINGL, Thomas y
TILLACK, Jörg

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 373 036 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

Sistemas reactivos que se endurecen a temperatura ambiente

La invención se refiere a nuevos prepolímeros de poliuretano bloqueados, a un procedimiento para su preparación y a sistemas reactivos que se endurecen a temperatura ambiente preparados a partir de éstos y su uso.

5 Los sistemas de poliamina/resina epoxi conocidos en el estado de la técnica se caracterizan, por ejemplo, por excelente adherencia a metales, muy buena resistencia a productos químicos y sobresalientes propiedades de protección contra la corrosión. En las formulaciones que contienen disolvente y sistemas de pintura en polvo se pueden obtener mediante el uso de resinas epoxi con masas molares elevadas y/o poliaminoamidas, por ejemplo, basadas en ácidos grasos diméricos como endurecedores, películas reticuladas con elevada flexibilidad. Los recubrimientos basados en resinas líquidas exentas de disolvente y endurecedores amínicos exentos de disolvente son muy frágiles, debido a las bajas masas molares de las resinas epoxi y la elevada densidad de reticulación resultante de estas. Por tanto, se usan para la plastificación en formulaciones exentas de disolvente, por ejemplo, sustancias sustitutivas del alquitrán como resinas de cumarona. Sin embargo, especialmente con uso de cantidades mayores de resinas de hidrocarburo los recubrimientos de este tipo son proclives, a consecuencia de la migración de los constituyentes no funcionales, a fragilidad a largo plazo.

10 Se consigue una elastificación buena y duradera de las resinas epoxi mediante combinación con poliuretanos. De esta forma se prepararon, por ejemplo en el documento DE-A 23 38 256, polieteruretanoúreas terminadas con amina de elevado peso molecular mediante reacción de prepolímeros que contienen grupos isocianato libres con aminas en soluciones fuertemente diluidas y a continuación se endurecieron con resinas epoxi. Sin embargo, el uso de los disolventes requeridos para este fin, especialmente aromáticos, es en la práctica desventajoso tanto desde el punto de vista técnico como también fisiológico. Por otro lado, la viscosidad de los productos de reacción exentos de disolvente, como se prepararon según el documento DE-A 23 38 256, es demasiado elevada para los usos en la práctica.

20 En el documento DE-A 24 18 041 se describe un procedimiento para la fabricación de piezas de moldeo elastificadas y productos planos, en el que se hacen reaccionar compuestos epoxi con compuestos amino, que se obtienen mediante hidrólisis de cetiminas o enaminas prepoliméricas. Con este procedimiento se pueden fabricar durómeros de buena adherencia, resistentes a productos químicos con propiedades mejoradas. Es desventajoso en el procedimiento descrito el elevado coste tecnológico.

30 El documento DE-A 21 52 606 describe sistemas reactivos basados en poliisocianatos bloqueados con alquilfenol y poliaminas que se pueden endurecer, dado el caso, también en combinación con resinas epoxi. Estos sistemas reactivos también adolecen de algunas desventajas técnicas de uso, por ejemplo, los sistemas reactivos presentan una viscosidad relativamente elevada y el agente de bloqueo que va a quedar libre es de peso molecular comparativamente bajo, lo que lleva a que migre con el tiempo fuera del recubrimiento y la adherencia del recubrimiento con el sustrato ya no sea suficiente.

35 Por tanto, para hacer posible una reacción pretendida de prepolímeros de poliisocianato con diamina en cantidades en exceso, se propuso usar en múltiples ocasiones los poliisocianatos en forma bloqueada, así, por ejemplo, se describen en los documentos CA-A 1 219 986, EP-A 293 110 o EP-A 082 983. En estos documentos se usan como agentes de bloqueo preferentes fenoles o fenoles sustituidos. Tras la reacción subsiguiente con las poliaminas se pueden separar de la mezcla de reacción estas sustancias sobre la base de su elevado punto de ebullición, pero no o sólo de forma incompleta por destilación. La permanencia de los fenoles, dado el caso sustituidos, en las mezclas o en la masa de plástico lleva no obstante a las desventajas ya descritas.

40 En el documento EP-A 0 457 089 se usan por contra aminas secundarias con punto de ebullición preferentemente bajo como agentes de bloqueo. La permanencia de estas aminas tras el desbloqueo en la mezcla de reacción lleva fácilmente a una molestia por olores. Aunque tras el uso en sistemas epoxi se puede incorporar en principio la amina secundaria en el sistema, esta reacción transcurre a temperaturas bajas (por ejemplo, a temperatura ambiente) de forma relativamente lenta, con lo que una parte de la amina abandona el recubrimiento. En una aplicación especialmente preferente se separa por destilación de la mezcla de reacción el agente de bloqueo amínico tras el desbloqueo. Esta forma de proceder lleva a productos sin molestia por olores, pero es muy costoso y por tanto caro.

50 Del documento US-A 6.060.574 se conocen además composiciones reactivas, que se componen de poliisocianatos orgánicos bloqueados reversiblemente y al menos una poliamina con al menos dos grupos amino primarios y, dado el caso, contienen adicionalmente un compuesto que contiene grupos oxirano. Como agente de bloqueo para los poliisocianatos orgánicos se usan resinas de hidrocarburo con grupos OH fenólicos. Tales poliisocianatos bloqueados se caracterizan por una reactividad claramente reducida frente a poliaminas, en comparación con poliisocianatos bloqueados con alquilfenol. Como poliisocianatos orgánicos se pueden usar prepolímeros que se obtienen mediante reacción de compuestos polihidroxílicos con un exceso de di- o poliisocianatos. Como compuestos polihidroxílicos se pueden usar, por ejemplo, polioléteres que se obtienen mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, poliols monoméricos). Sin embargo los polioléteres descritos muestran frecuentemente la desventaja de que, condicionados por el procedimiento de preparación, los productos son básicos o ácidos (inicio de la alcoxilación, por ejemplo con KOH, luego adición de ácido). Esto puede repercutir desventajosamente sobre los sistemas reactivos descritos y, por ejemplo, reducir claramente la estabilidad en almacenamiento. Además de esto los polioléteres iniciados con bases muestran en la mayoría de los casos una gran cantidad de grupos terminales insaturados y una amplia distribución de peso molecular. Los grupos terminales insaturados se forman mediante la isomerización catalizada por bases de óxido de propileno para dar alcohol arílico, provocan la interrupción de la cadena y la reducción de la funcionalidad OH. La funcionalidad OH reducida mediante grupos terminales insaturados es de gran desventaja tanto para las propiedades mecánicas como también para la compatibilidad en los sistemas reactivos. Por tanto, el objetivo de la presente invención fue proporcionar nuevos prepolímeros de poliuretano bloqueados, que se procesen sin problemas para dar sistemas reactivos, que estén

exentos de disolvente y se endurezcan a temperatura ambiente. Los recubrimientos preparados a partir de estos sistemas reactivos deberían presentar una buena adherencia, especialmente adherencia en húmedo, resistencia a productos químicos, resistencia a impactos y golpes a la vez que flexibilidad y elasticidad. A este respecto los prepolímeros de poliuretano bloqueados deberían ser especialmente compatibles con los otros constituyentes del sistema reactivo.

Se ha encontrado ahora que especialmente los prepolímeros de poliuretano bloqueados basados en polioléteres especiales, preparados mediante catálisis con DMC, se procesan especialmente bien para dar sistemas reactivos que contienen poliaminas y dado el caso compuestos que presentan grupos oxirano.

Por tanto, es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de prepolímeros de poliuretano bloqueados mediante reacción de

- a) uno o varios di- o poliisocianatos con
- b) uno o varios polioléteres, que presentan un contenido de grupos terminales insaturados menor o igual a 0,02 miliequivalentes por gramo de polioliol (procedimiento de determinación según ASTM D2849-69), una polidispersión ($PD = M_w/M_n$) de 1,01 a 1,5 y/o una funcionalidad OH mayor o igual a 1,9,

para dar un prepolímero de poliuretano con funcionalidad NCO y a continuación bloqueo de los grupos NCO con

- c) al menos una resina de hidrocarburo que presenta grupos OH fenólicos y/o un fenol dado el caso sustituido.

Son igualmente objeto de la presente invención los prepolímeros de poliuretano bloqueados que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención son sistemas reactivos que contienen

- A) los prepolímeros de poliuretano de acuerdo con la invención,
- B) al menos una amina orgánica con al menos dos grupos amino primarios,
- C) dado el caso compuestos que presentan grupos oxirano que contienen en promedio más de un grupo oxirano por molécula, así como
- D) dado el caso catalizadores y/o aditivos.

También es objeto de la presente invención el uso de prepolímeros de poliuretano de acuerdo con la invención para la fabricación de adhesivos, masas para juntas, masas de relleno, materiales compuestos (materiales compuestos de fibras), piezas de moldeo y recubrimientos. Los posibles campos de uso son a este respecto especialmente los recubrimientos de protección contra la corrosión en construcciones hidráulicas de acero, construcción naval (por ejemplo, tanques de lastre) y para tuberías así como recubrimientos de suelos.

Son di- y poliisocianatos (a) adecuados los di- y poliisocianatos orgánicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos con al menos dos grupos isocianato así como mezclas de los mismos. Ejemplos de isocianatos alifáticos adecuados son los di- o triisocianatos como, por ejemplo, butanodiisocianato, pentanodiisocianato, hexanodiisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (triisocianatononano, TIN) o sistemas cíclicos como, por ejemplo, 4,4'-metilendibis(ciclohexilisocianato) (Desmodur®W, Bayer AG, Leverkusen), 3,5,5-timetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI) así como ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H_6 XDI). Son adecuados preferentemente los poliisocianatos aromáticos como, por ejemplo, 1,5-naftalendiisocianato, diisocianatodifenilmetano (MDI) o MDI bruto, diisocianatometilbenceno (2,4- y 2,6-tolulendiisocianato, TDI), especialmente los isómeros 2,4 y 2,6 y mezclas industriales de ambos isómeros así como 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI).

Un diisocianato aromático muy especialmente adecuado es el 2,4-tolulendiisocianato, así como su mezcla industrial del 70 al 90 % de 2,4-tolulendiisocianato y del 30 al 10 % de 2,6-tolulendiisocianato.

Igualmente son adecuados en el sentido de la invención los productos secuenciales de los isocianatos mencionados con estructura biuret, isocianurato, iminooxadiazindiona, uretina, alofanato y/o uretano.

Son polioléteres (b) adecuados los polioléteres de intervalo de peso molecular de 300 a 20 000, preferentemente de 1000 a 12000, de modo especialmente preferente de 2000 a 6000, con un contenido de grupos terminales insaturados menor o igual a 0,02 miliequivalentes por gramo de polioliol, preferentemente menor o igual a 0,015 miliequivalentes por gramo de polioliol, de modo especialmente preferente menor o igual a 0,01 miliequivalentes por gramo de polioliol (procedimiento de determinación según ASTM D2849-69). Los polioléteres presentan una distribución de pesos moleculares especialmente estrecha, es decir, una polidispersión ($PD = M_w/M_n$) de 1,1 a 1,5 y/o una funcionalidad OH $\geq 1,9$. Preferentemente los polioléteres mencionados muestran una polidispersión de 1,1 a 1,5 y una funcionalidad OH mayor de 1,9, de modo especialmente preferente mayor o igual a 1,95.

En la tabla 1 se indican, por ejemplo, algunos polioléteres adecuados:

Tabla 1

	Acclaim® 1000	Acclaim® 2200	Acclaim® 3201	Acclaim® 4200	Acclaim® 6300	Acclaim® 8200	Acclaim® 12200
Datos físicos							
Peso molecular	1000	2000	3000	4000	6000	8000	12000
Funcionalidad	2	2	2	2	2	2	2
Viscosidad (25 °C)	70	335	620	980	1470	3000	5950
Datos químicos							
Índice de OH (mg de KOH/g)	112	56	37	28	28	14	10
Proporción de enlaces dobles (meq/g)	≤ 0,0070	≤ 0,0070	≤ 0,0070	≤ 0,0070	≤ 0,0070	≤ 0,0070	≤ 0,0070
Índice de acidez (mg de KOH/g)	0,02	0,02	0,018	0,018	0,02	0,02	0,02

Todos los productos Acclaim® pueden adquirirse en Bayer AG, Leverkusen, Alemania.

- 5 Los poliéteres con un contenido de grupos terminales insaturados menor o igual a 0,02 miliequivalentes y distribución de peso molecular especialmente estrecha, es decir, una polidispersión de 1,1 a 1,5 y/o una funcionalidad OH \geq 1,9 se pueden preparar de forma conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas, especialmente con uso de catalizadores de cianuro bimetálico (catálisis con DMC). Esto se describe, por ejemplo, en los documentos US-A 5158 922 (por ejemplo, el ejemplo 30) y EP-A 0 654 302 302 (véase página 5, línea 26 a página 6, línea 32).
- 10 Son moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de los poliéteres, por ejemplo, polioles sencillos de bajo peso molecular, agua, poliaminas orgánicas con al menos dos enlaces N-H o mezclas discretionales de tales moléculas iniciadoras. Para la alcoxilación son óxidos de alquileo adecuados especialmente el óxido de etileno y/o óxido de propileno, que se pueden usar en secuencia discrecional o también en mezcla en la alcoxilación.
- 15 Moléculas iniciadoras preferentes para la preparación de los poliéteres mediante alcoxilación, especialmente según el procedimiento con DMC, son especialmente polioles sencillos como el etilenglicol, propilenglicol-1,3 y butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, neopentilglicol, 2-etilhexanodiol-1,3, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol así como ésteres que presentan grupos hidroxilo de bajo peso molecular de tales polioles con ácidos dicarboxílicos del tipo mencionado a continuación a modo de ejemplo o productos de etoxilación o propoxilación de bajo peso molecular de tales polioles sencillos o mezclas discretionales de tales alcoholes modificados o no modificados.
- 20 Son agentes de bloqueo c) adecuados resinas de hidrocarburo que presentan al menos un grupo OH fenólico y/o fenoles dado el caso sustituidos. Son agentes de bloqueo c) preferentes resinas de hidrocarburo que presentan grupos OH fenólicos.
- 25 Como fenoles dado el caso sustituidos del componente c) son adecuados especialmente alquil C₁-C₁₈-fenoles, muy especialmente alquil C₆-C₁₂-fenoles, en los que el resto alquilo puede ser lineal, ramificado o también cíclico. Por supuesto, se pueden usar también mezclas isoméricas de distintos alquilfenoles. Son ejemplos el fenol, cresol y sus isómeros, xilenol y sus isómeros, 2-terc-butilfenol, 4-terc-butilfenol, nonilfenol y sus isómeros dado el caso ramificados (isononilfenol industrial). Otros ejemplos de fenoles sustituidos son los ésteres alquílicos del ácido hidroxibenzoico, en los que el grupo éster es preferentemente un resto alquilo C₁ a C₄. Por supuesto, se pueden usar también mezclas de los alquilfenoles y ésteres alquílicos de ácido hidroxibenzoico mencionados.
- 30 Las resinas de hidrocarburo que presentan grupos OH fenólicos (c), que se usan para el bloqueo de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato, son por principio conocidas y se describen por ejemplo en Ulmanns Encyclopädie der technischen Chemie, cuarta edición, tomo 12, páginas 539 a 545 (editorial Chemie, Weinheim 1976), Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª edición, tomo 12, páginas 852 a 869 (John Wiley & Sons, Nueva York 1980) o Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, tomo 7, páginas 758 a 782, (John Wiley & Sons, Nueva York 1987). Ejemplos de resinas de hidrocarburo que presentan grupos OH fenólicos (c) adecuadas son las resinas de cumarona-indeno, resinas de petróleo o resinas terpénicas.
- 35 Resinas de hidrocarburo que presentan grupos OH fenólicos de este tipo se fabrican normalmente mediante copolimerización de hidrocarburos insaturados del tipo mencionado a continuación con fenol y/o fenoles alquilados como, por ejemplo, cresoles en presencia de ácidos fuertes o catalizadores de tipo Friedel-Crafts. Son hidrocarburos insaturados adecuados para la fabricación de las resinas de hidrocarburo con funcionalidad OH de uso de acuerdo con la invención los hidrocarburos producidos en el craqueo de nafta o gasóleo como, por ejemplo, buteno, butadieno, penteno, piperileno, isopreno, ciclopentadieno, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, dicitlopentadieno, metildicitlopentadieno, indeno o metilindeno. Como hidrocarburos insaturados son adecuadas además las resinas terpénicas como, por ejemplo, α -pineno, β -pineno, dipenteno, D-limoneno o terpentina.
- 40

Las resinas de hidrocarburo adecuadas presentan un contenido de grupos hidroxilo del 0,1 al 10,0 % en peso y preferentemente un contenido de grupos hidroxilo del 0,9 al 9 % en peso. Se usan de modo especialmente preferente resinas de hidrocarburo líquidas a temperatura ambiente con un contenido de grupos hidroxilo del 2 al 8 % en peso, muy especialmente es preferente del 3 al 5 % en peso.

- 5 La preparación de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato se realiza mediante reacción de los polioléteres (b) con cantidades en exceso de los di- o poliisocianatos (a) o también con un gran exceso de di- o poliisocianatos mencionados y a continuación separación del poliisocianato en exceso, por ejemplo, mediante destilación por capa fina. La relación molar de grupos OH del polioléter respecto a grupos NCO del di- o poliisocianato se encuentra preferentemente entre 1:1,5 y 1:20, de modo especialmente preferente entre 1:1,8 y 1:5
10 y de modo muy especialmente preferente entre 1:1,95 y 1:2,05. La preparación de los prepolímeros de poliuretano se realiza en general de 20 a 140 °C, preferentemente de 40 a 100 °C, dado el caso con uso de catalizadores conocidos de por sí de la química del poliuretano como, por ejemplo, compuestos organometálicos como octoato de estaño (II), diacetato de dibutilestaño (II), dilaurato de dibutilestaño (II) o aminas terciarias como la trietilamina o diazabicyclooctano. Los prepolímeros de poliuretano se pueden preparar según necesidad también en disolventes inertes, es preferente, sin embargo llevar a cabo la reacción sin disolventes.

La preparación de los prepolímeros de poliuretano bloqueados de acuerdo con la invención se realiza mediante reacción de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato con las resinas de hidrocarburo que presentan grupos OH fenólicos y/o fenoles (c) dado el caso sustituidos a temperaturas de 40 °C a 150 °C, preferentemente de 50 °C a 100 °C, especialmente es preferente de 60 a 90 °C.

- 20 La cantidad de componente (c) usado en la reacción de bloqueo debería corresponder al menos al 30 % en moles, preferentemente al 50 % en moles, de modo especialmente preferente más del 95 % en moles, de la cantidad de grupos isocianato que se van a bloquear. Puede ser recomendable un pequeño exceso en agente de bloqueo para garantizar una reacción completa de todos los grupos isocianato. Por lo general el exceso no alcanza más del 20 % en moles, preferentemente no más del 15 % en moles y de modo especialmente preferente no más del 10 % en moles, referido a los grupos isocianato que se van a bloquear. Por tanto, con muy especial preferencia la cantidad
25 del componente (c) usado en la reacción de bloqueo se encuentra del 95 % en moles al 110 % en moles, referido a la cantidad de los grupos isocianato que se van a bloquear del prepolímero de poliuretano.

- La reacción de bloqueo se lleva a cabo preferentemente con uso conjunto de catalizadores conocidos de por sí de la química del poliuretano como, por ejemplo, compuestos organometálicos como el octoato de estaño (II), diacetato de dibutilestaño (II), laurato de dibutilestaño (II), 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina o aminas terciarias como la trietilamina o diazabicyclooctano o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. La reacción de bloqueo se puede llevar a cabo, dado el caso, en presencia de disolventes inertes o diluyentes como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, tolueno, xileno, mezclas de hidrocarburos aromáticos o (ciclo)alifáticos o mezclas discrecionales de tales disolventes. Estos disolventes o diluyentes de lacas
30 se deben separar a continuación de la síntesis para la obtención de sistemas reactivos exentos de disolvente, por ejemplo, por destilación.

Sin embargo las reacciones de acuerdo con la invención se llevan a cabo preferentemente sin disolvente.

- La adición de los componentes puede realizarse tanto en la preparación de los prepolímeros que contienen grupos isocianato como también en el bloqueo de los mismos en secuencia discrecional. Sin embargo es preferente la adición del poliisocianato al polioléter (b) dispuesto y a continuación la adición del componente (c) de bloqueo. Para esto se dispone el polioléter (b) en un recipiente de reacción adecuado y se calienta de 40 a 100 °C, dado el caso, con agitación. Tras alcanzar la temperatura deseada se añade con agitación el di- o poliisocianato (a) y se agita hasta que se alcance o se quede ligeramente por debajo del contenido de NCO teórico del prepolímero de poliuretano esperado según la estequiometría seleccionada. Para la aceleración de la reacción de bloqueo se añade luego un catalizador adecuado como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño (II), con lo que la temperatura de la mezcla de reacción antes o después de la adición del catalizador se ajusta, dado el caso, a un valor entre 50 y 100 °C. Tras alcanzar la temperatura deseada se añade luego el agente de bloqueo (c) y se calienta la mezcla de reacción hasta que el contenido de grupos isocianato libres sea menor del 0,5 % en peso, preferentemente menor del 0,2 % en peso, de modo especialmente preferente menor del 0,1 % en peso. Después se enfría la mezcla de reacción y se provee, dado el caso, de un desactivador de la reacción como, por ejemplo, cloruro de benzoilo.

- En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se dispone el di- o poliisocianato (a) en un recipiente de reacción adecuado y se calienta de 40 a 100 °C dado el caso con agitación. Tras alcanzar la temperatura deseada se añade con agitación el polioléter (a) y se agita hasta que se alcance el contenido de NCO teórico del prepolímero de poliuretano esperado según la estequiometría seleccionada o se quede ligeramente por debajo. La reacción posterior se realiza entonces como ya se describió.

- Son componentes (B) adecuados para la preparación de sistemas reactivos, que contienen los prepolímeros de PU bloqueados de acuerdo con la invención, poliaminas que presentan al menos dos grupos amino primarios por molécula y, dado el caso, grupos amino secundarios y preferentemente presentan un peso molecular medio de 60 a 500. Son adecuados, por ejemplo, la etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, las xililendiaminas isoméricas, 1,2- y 1,4-diaminociclohexano, 4,4'-diaminodicyclohexilmetano, 1,3-diaminociclopentano, 4,4'-diaminodicyclohexilsulfona, 4,4'-diaminodicyclohexilpropano-1,3, 4,4'-diaminodicyclohexilpropano-2,2, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodicyclohexilmetano, 3-aminometil-3,3,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina), 3(4)-amino-metil-1-metilciclohexilamina o bisaminometiltriciclodecano industrial o también aquellas poliaminas que presentan además de al menos dos grupos amino primarios grupos amino secundarios como, por ejemplo, dietilentriamina o trietilentetramina.

Preferentemente se usan las poliaminas, especialmente diaminas del intervalo de peso molecular mencionado, que presentan uno o varios anillos cicloalifáticos. A estas pertenecen, por ejemplo, 1,2- y 1,4-diaminociclohexano, 4,4'-

diaminodieciclohexilmetano, 1,3-diaminociclopentano, 4,4'-diaminodieciclohexilsulfona, 4,4'-diaminodieciclohexilpropano-1,3, 4,4'-diaminodieciclohexilpropano-2,2, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 3-aminometil-3,3,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina), 3(4)-aminometil-1-metilciclohexilamina o bisaminometiltriciclodecano industrial.

- 5 Igualmente se pueden usar como componente (B) aductos que se preparan mediante reacción de un exceso de las poliaminas mencionadas con resinas epoxi del tipo mencionado más adelante.

Además se pueden usar como componente (B) polieteraminas que se preparan mediante reacción de polioléteres con amoniaco y, por ejemplo, se comercializan por parte de la compañía Huntsman, Estados Unidos, bajo el nombre comercial "Jeffamin®".

- 10 Por lo demás son adecuadas también resinas de poliamida como componente B). Tales resinas de poliamida, a las que pertenecen las poliaminoamidas y las poliaminoimidazolininas, se comercializan por ejemplo por parte de Henkel KgaA bajo el nombre comercial "Versamid®".

Por supuesto, es también posible usar mezclas de las poliamidas mencionadas como componente (B).

- 15 El componente (C) son compuestos que presentan grupos oxirano. Son compuestos que presentan grupos oxirano adecuados las resinas epoxi que contienen en promedio más de un grupo epoxi por molécula. Ejemplos de resinas epoxi adecuadas son glicidiléteres de alcoholes polihidroxilicos como, por ejemplo, butanodiol, hexanodiol, glicerina, difenilolpropano hidrogenado o fenoles polihidroxilicos como, por ejemplo, la resorcina, difenilolpropano-2,2 (bisfenol A), difenilolmetano (bisfenol F) o condensados de fenol-aldehído. Se pueden usar también ésteres glicidílicos de ácidos policarboxílicos, como ácido hexahidroftálico o ácido graso dimerizado.

- 20 Es preferente el uso de resinas epoxi líquidas basadas en epíclorhidrina y difenilolpropano-2,2 (bisfenol A) o difenilolmetano (bisfenol F) o sus mezclas. Dado el caso se puede reducir la viscosidad de las mezclas con compuestos epoxi monofuncionales y con ello se mejora el procesamiento. Ejemplos de estos son los glicidil éteres alifáticos y aromáticos como el butilglicidiléter, fenilglicidil éter o ésteres glicidílicos como el éster glicidílico del ácido versático o epóxidos como el óxido de estireno o 1,2-epoxidodecano.

- 25 En los sistemas reactivos que se endurecen a temperatura ambiente, exentos de disolvente, que contienen los prepolímeros de poliuretano bloqueados de acuerdo con la invención, se encuentran por lo general por grupo epoxi del componente (C) de 0,4 a 0,9, preferentemente de 0,5 a 0,8 grupos amino primarios del componente (B) y de 0,02 a 0,6, preferentemente de 0,03 a 0,5 de grupos isocianato bloqueados del componente (A).

- 30 Para la preparación de mezclas listas para uso se pueden incorporar a los sistemas reactivos además de los componentes A), B) y dado el caso C), coadyuvantes y aditivos usuales como, por ejemplo, cargas, disolventes, agentes de nivelación, pigmentos, disolventes, aceleradores de la reacción o reguladores de la viscosidad. Son de mencionar, por ejemplo, aceleradores de la reacción como el ácido salicílico, bis(dimetilaminometil)fenol o tris(dimetilaminometil)fenol, cargas como arena, polvo de roca, ácido silícico, polvo de asbesto, caolín, talco, polvo metálico, alquitrán, betún, asfalto, corcho granulado, poliamidas, plastificantes como, por ejemplo, éster de ácido ftálico u otros reguladores de la viscosidad como, por ejemplo, alcohol bencilico.

- 40 Por supuesto la mezcla lista para uso se puede incorporar, dado el caso, hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 10 % en peso, de modo especialmente preferente hasta el 5 % en peso de un disolvente o diluyente de lacas del tipo ya descrito previamente para fines técnicos de aplicación. Si se usasen en este caso disolventes, en un uso eventual de disolventes se puede renunciar también a la separación del mismo durante la preparación de los prepolímeros de poliuretano de acuerdo con la invención. Son preferentes sin embargo mezclas listas para uso exentas de disolvente.

- 45 Los sistemas reactivos exentos de disolvente que se endurecen a temperatura ambiente, que contienen los prepolímeros de poliuretano bloqueados de acuerdo con la invención, son adecuados para la fabricación de recubrimientos, adhesivos, masas para juntas, masas de relleno o piezas de moldeo en todos los campos de uso donde se requieran buena adherencia, resistencia a productos químicos así como elevada resistencia a impactos y golpes, combinado con buena flexibilidad y elasticidad. Son especialmente adecuados los sistemas de acuerdo con la invención como recubrimientos de protección contra la corrosión. Especialmente los sistemas se caracterizan en la carga con medios agresivos como, por ejemplo, en el recubrimiento de tanques de lastre, por una buena adherencia en húmedo y una buena adherencia en condiciones de protección catódica.

- 50 Además de esto los prepolímeros de poliuretano bloqueados de acuerdo con la invención muestran una compatibilidad sobresaliente con los componentes B) y C), ya que la reacción de resina epoxi / amina e isocianato bloqueado / amina se puede ajustar de modo que los sistemas reactivos faciliten una mezcla compatible a temperatura ambiente.

Ejemplos

- 55 Nota preliminar:

Los polioléteres usados en los ejemplos de preparación de los prepolímeros de poliuretano bloqueados de acuerdo con la invención pueden adquirirse en Bayer AG, Leverkusen, Alemania, y se caracterizan por las siguientes números característicos:

Tabla 2:

	Acclaim® 1000	Acclaim® 2200	Acclaim® 3201	Acclaim® 4200
Datos físicos				
Peso molecular	1000	2000	3000	4000
Funcionalidad	2	2	2	2
Viscosidad (25 °C)	70	335	620	980
Datos químicos				
Índice de OH (mg de KOH/g)	112	56	37	28
Proporción de enlaces dobles (meq/g)	≤ 0,0070	≤ 0,0070	≤ 0,0070	≤ 0,0070
Índice de acidez (mg de KOH/g)	0,02	0,02	0,018	0,018

Materiales usados:

Nombre comercial	Designación química	Fabricante
Novares® LX 200	Resina líquida de hidrocarburo modificada fenólicamente, co-polimerizado de hidrocarburos C ₉ -/C ₁₀ aromáticos, insaturados; contenido de OH: 4 %	VFT AG, Duisburg, DE
Novares® LA 300	Resina líquida de hidrocarburo modificada fenólicamente, co-polimerizado de hidrocarburos C ₉ -/C ₁₀ aromáticos, insaturados; contenido de OH: 2 %	VFT AG, Duisburg, DE
D.E.R 358	Resina epoxi líquida basada en bisfenol A y bisfenol F	Dow Plastics, Midland, EEUU
Perenol® E 8	Aditivo para la desaireación y desespumación	Cognis Deutschland GmbH & Co KG, Dusseldorf, DE
Polipo® H 031	Poliamina cicloalifática modificada	UPPC, Mietingen-Baltringen, DE
Laromin® C 260	Bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano	BASF AG, Ludwigshafen, DE

5 Ejemplo comparativo 1:

a) *Preparación de un prepolímero de poliuretano bloqueado con uso de un polioléter, preparado mediante alcoxilación catalítica básica*

Se prepolimerizan 665,28 g de un polioléter de índice de OH 44, preparado mediante etoxilación y propoxilación (relación EO / PO = 2:8) simultáneas catalizadas básicamente de una mezcla 2:1 de propilenglicol y glicerina, con 90,79 g de 2,4-diisocianatotolueno y 0,04 g de ácido 2-cloropropiónico a 60 °C hasta que se alcance el contenido de NCO teórico de 2,9 % en peso. A continuación se añaden 243,93 g de una resina de hidrocarburo comercial con un contenido de grupos hidroxilo del 4 % en peso (Novares® LX 200), se cataliza con 0,07 g de dilaurato de dibutilestano (II) y se agita durante 10 horas a 80 °C. A continuación se añaden 0,23 g de cloruro de benzoílo. Después de este tiempo ya no se detecta en el espectro IR isocianato libre alguno. Según la valoración de NCO el contenido de NCO es menor del 0,2 % en peso. El prepolímero de isocianato bloqueado posee los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO bloqueado: 2,11 % en peso

Viscosidad (23 °C): 76500 mPa·s

b) *Preparación del sistema reactivo:*

20 Se agitan íntimamente 20 g del prepolímero de a) con 6,6 g de octahidro-4,7-metanoinden-1,5-dimetanamina, 20 g de D.E.R. 358, 0,2 g de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, 0,4 g de ácido oleico, 0,2 g de Perenol® E 8 y 0,2 g de alcohol bencílico. Se vierte la mezcla con un espesor de capa de 3 mm.

Después de algunas horas se obtiene una probeta opaca y en consecuencia no homogénea.

Tensión de rotura: 20,3 MPa

Alargamiento de rotura: 32,1 %

Resistencia al desgarro progresivo: 24,3 N/mm

5 Ejemplo 1

a) *Preparación de un prepolímero de poliuretano bloqueado con Acclaim® 2200:*

Se prepolimerizan 605,53 g del polioléter Acclaim® 2200 de índice de OH 56 con 105,36 g de 2,4-diisocianatotolueno y 0,04 g de ácido 2-cloropropiónico a 60 °C hasta que se alcance el contenido de NCO teórico de 3,58 % en peso. A continuación se adicionan 289,11 g de una resina de hidrocarburo comercial con un contenido de grupos hidroxilo del 4 % en peso (Novares® LX 200), se cataliza con 0,07 g de dilaurato de dibutilestano (II) y se agita durante 10 horas a 80 °C. A continuación se añaden 0,15 g de cloruro de benzoilo. Después de este tiempo ya no se detecta en el espectro IR isocianato libre alguno. Según la valoración de NCO el contenido de NCO es menor del 0,2 % en peso. El prepolímero de isocianato bloqueado obtenido posee los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO bloqueado: 2,54 % en peso

15 Viscosidad (23 °C): 63000 mPas

b) *Preparación de un sistema reactivo:*

Se agitan íntimamente 20 g del prepolímero de a) con 6,74 g de octahidro-4,7-metanoinden-1,5-dimetanamina, 20 g de D.E.R. 358, 0,2 g de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, 0,4 g de ácido oleico, 0,2 g de Perenol® E 8 y 0,2 g de alcohol bencílico. Se vierte la mezcla con un espesor de capa de 3 mm. Tras algunas horas se obtiene un plástico transparente, elástico con los siguientes valores característicos mecánicos:

Tensión de rotura: 19,1 MPa

Alargamiento de rotura: 44,2 %

Resistencia al desgarro progresivo: 30,6 N/mm

25 Con el sistema reactivo de acuerdo con la invención según el ejemplo 1, se obtiene en comparación con el ejemplo comparativo 1 un plástico transparente y en consecuencia homogéneo. El plástico preparado en el ejemplo comparativo 1 muestra también valores mecánicos claramente peores.

Ejemplo 2

a) *Preparación de un prepolímero de poliuretano bloqueado con Acclaim® 2200:*

30 Se prepolimerizan 908,29 g del polioléter Acclaim® 2200 de índice de OH 56 con 158,04 g de 2,4-diisocianatotolueno y 2,6-diisocianatotolueno (80:20) a 65 °C hasta que se alcance el contenido de NCO teórico de 3,58 % en peso. A continuación se adicionan 433,66 g de una resina de hidrocarburo comercial con un contenido de grupos hidroxilo del 4 % en peso (Novares® LX 200), se cataliza con 0,11 g de dilaurato de dibutilestano (II) y se agita durante 10 horas a 80 °C. A continuación se adicionan 0,23 g de cloruro de benzoilo. Tras este tiempo ya no se detecta en el espectro IR isocianato libre alguno. Según la valoración de NCO el contenido de NCO es igual a 0,2 % en peso. El prepolímero de isocianato bloqueado obtenido posee los siguientes datos característicos:

Contenido de NCO bloqueado: 2,45 % en peso

Viscosidad (23 °C): 73000 mPas

b) *Preparación de un sistema reactivo:*

40 Se agitan íntimamente 5 g del prepolímero con 1,53 g de octahidro-4,7-metanoinden-1,5-dimetanamina y D.E.R. 358. Se vierte la mezcla con un espesor de capa de 3 mm. Tras algunas horas se obtiene un plástico transparente, elástico.

Ejemplo 3

a) *Preparación de un prepolímero de poliuretano bloqueado con Acclaim® 2200:*

45 Se prepolimerizan 496,57 g del polioléter Acclaim® 2200 de índice de OH 56 con 86,4 g de 2,4-diisocianatotolueno y 0,04 g de ácido 2-cloropropiónico a 60 °C hasta que se alcance el contenido de NCO teórico de 3,58 % en peso. A continuación se adicionan 417,03 g de una resina de hidrocarburo comercial con un contenido de grupos hidroxilo del 2 % en peso (Novares® LA 300), se cataliza con 0,07 g de dilaurato de dibutilestano (II) y se agita durante 10 horas a 80 °C. A continuación se adicionan 0,15 g de cloruro de benzoilo. Tras este tiempo ya no se detecta en el espectro IR isocianato libre alguno. Según la valoración de NCO el contenido de NCO es menor de 0,2 % en peso. El prepolímero de isocianato bloqueado obtenido posee los siguientes datos característicos:

50

Contenido de NCO bloqueado: 2,02 % en peso

Viscosidad (23 °C): 28000 mPas

b) Preparación de un sistema reactivo:

5 Se agitan íntimamente 20 g del prepolímero de a) con 6,62 g de octahidro-4,7-metanoinden-1,5-dimetanamina, 20 g de D.E.R. 358, 0,2 g de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, 0,4 g de ácido oleico, 0,2 g de Perenol® E 8 y 0,2 g de alcohol bencílico. Se vierte la mezcla con un espesor de capa de 3 mm. Tras algunas horas se obtiene un plástico ligeramente opaco, elástico con los siguientes datos característicos mecánicos:

Tensión de rotura: 19,3 MPa

Alargamiento de rotura: 44,2 %

10 Resistencia al desgarro progresivo: 30,6 N/mm

Ejemplo 4

a) Preparación de un prepolímero de poliuretano bloqueado con Acclaim® 1000 y Acclaim® 3201

15 Se prepolimerizan 223,14 g del polioléter Acclaim® 1000 de índice de OH 112 y 74,38 g de un polioléter Acclaim® 3201 de índice de OH 37 con 86,28 g de 2,4-diisocianatotolueno a 60 °C hasta que se alcance el contenido de NCO teórico de 5,43 % en peso. A continuación se adicionan 416,2 g de una resina de hidrocarburo comercial con un contenido de grupos hidroxilo del 2 % en peso (Novares® LA 300), se cataliza con 0,06 g de dilaurato de dibutilestano (II) y se agita durante 10 horas a 80 °C. A continuación se adicionan 0,12 g de cloruro de benzoílo. Tras este tiempo ya no se detecta en el espectro IR isocianato libre alguno. Según la valoración de NCO el contenido de NCO es menor de 0,2 % en peso. El prepolímero de isocianato bloqueado obtenido posee los siguientes datos característicos:

20 Contenido de NCO bloqueado: 2,35 % en peso

Viscosidad (23 °C): 87000 mPas

b) Preparación de un sistema reactivo:

25 Se agitan íntimamente 5 g del prepolímero con 1,66 g de octahidro-4,7-metanoinden-1,5-dimetanamina, 5 g de D.E.R. 358. Se vierte la mezcla con un espesor de capa de 3 mm. Tras algunas horas se obtiene un plástico transparente, elástico de una dureza Shore A de 92.

Ejemplo 5

Preparación del prepolímero de poliuretano bloqueado con Acclaim® 1000 y Acclaim® 4200:

30 Se prepolimerizan 226,67 g de un polioléter Acclaim® 1000 de índice de OH 112 y 75,64 g de un polioléter Acclaim® 4200 de índice de OH 28 con 85,46 g de 2,4-diisocianatotolueno a 60 °C hasta que se alcance el contenido de NCO teórico de 5,32 % en peso. A continuación se adicionan 412,23 g de una resina de hidrocarburo comercial con un contenido de grupos hidroxilo del 2 % en peso (Novares® LA 300), se cataliza con 0,06 g de dilaurato de dibutilestano (II) y se agita durante 10 horas a 80 °C. A continuación se adicionan 0,12 g de cloruro de benzoílo. Tras este tiempo ya no se detecta en el espectro IR isocianato libre alguno. Según la valoración de NCO el contenido de NCO es menor de 0,2 % en peso. El prepolímero de isocianato bloqueado obtenido posee los siguientes datos característicos:

35 Contenido de NCO bloqueado: 2,34 % en peso

Viscosidad (23 °C): 81000 mPas

b) Preparación de un sistema reactivo:

40 Se agitan íntimamente 5 g del prepolímero con 1,66 g de octahidro-4,7-metanoinden-1,5-dimetanamina, 5 g de D.E.R. 358. Se vierte la mezcla con un espesor de capa de 3 mm. Tras algunas horas se obtiene un plástico transparente, elástico de una dureza Shore A de 95.

Ejemplo 6

a) Preparación del prepolímero de poliuretano bloqueado con Acclaim® 1000:

45 Se prepolimerizan 330,4 g del polioléter Acclaim® 1000 de índice de OH 112 con 114,98 g de 2,4-diisocianatotolueno a 60 °C hasta que se alcance el contenido de NCO teórico de 6,23 % en peso. A continuación se adicionan 554,62 g de una resina de hidrocarburo comercial con un contenido de grupos hidroxilo del 2 % en peso (Novares® LA 300), se cataliza con 0,07 g de dilaurato de dibutilestano (II) y se agita durante 10 horas a 80 °C. A continuación se adicionan 0,15 g de cloruro de benzoílo. Tras este tiempo ya no se detecta en el espectro IR isocianato libre alguno. Según la valoración de NCO el contenido de NCO es menor de 0,2 % en peso. El prepolímero de isocianato bloqueado obtenido posee los siguientes datos característicos:

50

Contenido de NCO bloqueado: 2,65 % en peso

Viscosidad (23 °C): 56000 mPas

b) Preparación de un sistema reactivo:

5 Se agitan íntimamente 20 g del prepolímero con 6,75 g de octahidro-4,7-metanoinden-1,5-dimetanamina, 20 g de D.E.R. 358, 0,4 g de ácido oleico, 0,2 g de Perenol® E 8 y 0,2 g de alcohol bencílico. Se vierte la mezcla con un espesor de capa de 3 mm. Tras algunas horas se obtiene un plástico ligeramente opaco, elástico con los siguientes datos característicos:

Tensión de rotura: 20,8 MPa

Alargamiento de rotura: 46,3 %

10 Resistencia al desgarro progresivo: 32,4 N/mm

Ejemplo 7

a) Preparación de un prepolímero de poliuretano bloqueado con Acclaim® 3201:

15 Se prepolimerizan 949,13 g del poliéster Acclaim® 3201 de índice de OH 37 con 110 g de 2,4-diisocianatotolueno y 0,04 g de ácido cloropropiónico a 60 °C hasta que se alcance el contenido de NCO teórico de 2,52 % en peso. A continuación se adicionan 140,18 g de isononilfenol, se cataliza con 0,08 g de dilaurato de dibutilestano (II) y se agita durante 10 horas a 80 °C. A continuación se adicionan 0,18 g de cloruro de benzoilo. Después de este tiempo ya no se detecta en el espectro IR isocianato libre alguno. Según la valoración de NCO el contenido de NCO es menor de 0,2 % en peso. El prepolímero de isocianato bloqueado obtenido posee los siguientes datos característicos:

20 Contenido de NCO bloqueado: 2,25 % en peso

Viscosidad (23 °C): 43100 mPas

b) Preparación de un sistema reactivo:

25 Se agitan íntimamente 5 g del prepolímero con 1,52 g de octahidro-4,7-metanoinden-1,5-dimetanamina, 5 g de D.E.R. 358. Se vierte la mezcla con un espesor de capa de 3 mm. Tras algunas horas se obtiene un plástico transparente, altamente elástico de una dureza Shore A de 82.

Ejemplo 8

a) Preparación de un prepolímero de poliuretano bloqueado con Acclaim® 2200:

30 Se prepolimerizan 880,22 g del poliéster Acclaim® 2200 de índice de OH 56 con 145,5 g de 2,4-diisocianatotolueno y 0,04 g de ácido cloropropiónico a 60 °C hasta que se alcance el contenido de NCO teórico de 3,24 % en peso. A continuación se adicionan 174,28 g de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (ionol) con un contenido de grupos hidroxilo de 7,73 % en peso, se cataliza con 0,08 g de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y se agita durante 10 horas a 80 °C. A continuación se adicionan 0,18 g de cloruro de benzoilo. Después de este tiempo ya no se detecta en el espectro IR isocianato libre alguno. Según la valoración de NCO el contenido de NCO es menor del 0,2 % en peso. El prepolímero de isocianato bloqueado obtenido posee los siguientes datos característicos:

35 Contenido de NCO bloqueado: 2,77 % en peso

Viscosidad (23 °C): 117000 mPas

b) Preparación del sistema reactivo:

40 Se agitan íntimamente 5 g del prepolímero con 2,1 g de 4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 0,05 g de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y 5 g de D.E.R. 358. Se vierte la mezcla con un espesor de capa de 3 mm. Tras algunas horas a 40 °C se obtiene un plástico transparente, altamente elástico de una dureza Shore A de 85,2.

c) Preparación de otro sistema reactivo:

Se agitan íntimamente 40 g del prepolímero con 2,44 g de Polylox® H 031, 1 g de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina. Se vierte la mezcla con un espesor de capa de 3 mm. Tras algunas horas se obtiene un plástico transparente, elástico de una dureza Shore A de 85.

Ejemplo 9

Preparación de sistemas reactivos con Laromin® C 260:

50 Sendos 10 g de los prepolímeros de poliuretano bloqueados, preparados según los ejemplos 1 a 8, se mezclan con 0,05 g de Perenol® E 8 y 0,05 g de 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina con agitación. Después de esto se añaden respectivamente 0,4, 0,6 ó 0,8 g de Laromin® C 260 con agitación y se deja reposar luego la mezcla reactiva 3 días a temperatura ambiente. En todos los casos se obtienen plásticos transparentes, homogéneos, bien endurecidos y elásticos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de prepolímeros de poliuretano bloqueados mediante la reacción de
 - a) uno o varios di- o poliisocianatos con
 - b) uno o varios polioléteres, que presentan un contenido de grupos terminales insaturados menor o igual a 0,02 miliequivalentes por gramo de poliol (procedimiento de determinación según ASTM D2849-69), una polidispersión ($PD = M_w/M_n$) de 1,01 a 1,5 y/o una funcionalidad OH mayor o igual a 1,9,
 para dar un prepolímero de poliuretano con funcionalidad NCO y a continuación bloqueo de los grupos NCO con
 - c) al menos una resina de hidrocarburo que presenta grupos OH fenólicos y/o un fenol dado el caso sustituido.
2. Prepolímeros de poliuretano bloqueados que se obtienen de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 1.
3. Prepolímeros de poliuretano bloqueados según la reivindicación 2, caracterizados porque el componente a) es un poliisocianato aromático o una mezcla de poliisocianatos aromáticos.
4. Prepolímeros de poliuretano bloqueados según la reivindicación 2 ó 3, caracterizados porque el componente b) es un polioléter con una polidispersión de 1,1 a 1,5 y una funcionalidad OH mayor de 1,9.
5. Prepolímeros de poliuretano bloqueados según la reivindicación 4, caracterizados porque el componente b) presenta una funcionalidad OH mayor o igual a 1,95.
6. Prepolímeros de poliuretano bloqueados según una o varias de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizados porque el componente c) son resinas de hidrocarburo que presentan grupos OH fenólicos con un contenido de grupos hidroxilo del 0,1 % en peso al 10 % en peso.
7. Prepolímeros de poliuretano bloqueados según la reivindicación 6, caracterizados porque el componente c) son resinas de hidrocarburo líquidas a temperatura ambiente con un contenido de grupos hidroxilo del 2 % en peso al 8 % en peso.
8. Sistemas reactivos, que contienen
 - A) prepolímeros de poliuretano según la reivindicación 2,
 - B) al menos una amina orgánica con al menos dos grupos amino primarios,
 - C) dado el caso compuestos que presentan grupos oxirano, que contienen como promedio más de un grupo oxirano por molécula, así como
 - D) dado el caso catalizadores y/o aditivos.
9. Uso de los prepolímeros de poliuretano bloqueados según la reivindicación 2 para la fabricación de adhesivos, masas para juntas, masas de relleno, materiales compuestos (materiales compuestos de fibras), piezas de moldeo y recubrimientos.
10. Uso de los prepolímeros de poliuretano bloqueados según la reivindicación 2 para la fabricación de recubrimientos de protección contra la corrosión en construcciones hidráulicas de acero, construcción naval y para tuberías.