

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 936**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 18/72** (2006.01)  
**C09J 175/04** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/75** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07820288 .4**  
96 Fecha de presentación: **18.09.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2089446**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.08.2009**

54 Título: **Prepolímero de isocianato con grupos NCO de reactividades diferentes**

30 Prioridad:  
**28.11.2006 DE 102006056478**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.10.2012**

73 Titular/es:  
**HENKEL AG & CO. KGAA  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:  
**KREBS, Michael y  
LOHR, Christoph**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 388 936 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

Prepolímero de isocianato con grupos NCO de reactividades diferentes

5 La invención se refiere a un prepolímero de isocianato, que contiene por lo menos dos grupos NCO por molécula, dichos grupos NCO tienen reactividades diferentes. Además estos prepolímeros de isocianato deberían tener en general moléculas de estructura a ser posible ideal, es decir, deberían tener cantidades muy pequeñas de productos secundarios poliméricos u oligoméricos. La invención se refiere además a un procedimiento de obtención de tales prepolímeros de isocianato provistos de grupos NCO de reactividades diferentes.

10 Hace mucho tiempo que se conocen polímeros y oligómeros que contienen grupos NCO reactivos. Se conocen también isocianatos que tienen diferentes reactividades en sus grupos NCO. Por reacción de los componentes H ácidos, por ejemplo polioles o aminas, con di- o poliisocianatos, pueden sintetizarse productos de peso molecular bajo o elevado, que contienen grupos NCO reactivos. Semejantes prepolímeros pueden seguir transformándose durante la síntesis o pueden destinarse directamente a diversos usos, p.ej. a adhesivos o materiales de recubrimien-  
15 to. Sin embargo, durante la reacción de los isocianatos es difícil evitar que se produzcan polimerizaciones entre los grupos isocianato, con lo cual se formarían oligómeros de NCO con muchos grupos funcionales, o por reacción de los poliisocianatos con dioles o alcoholes de más grupos funcionales se formarían polímeros. Tales mezclas de polímeros y oligómeros tienen el inconveniente de que en general tienen una viscosidad elevada. Por otro lado, la distribución de pesos moleculares de los oligómeros en cuestión suele ser muy ancha. Por la reacción ulterior se forman siempre productos más ramificados, que por ello son menos apropiados para el uso previsto. Además, los isocianatos monoméricos que suelen estar presentes son un problema para la salud y debería evitarse su presencia.

25 En la patente EP 0 511 566 se describen adhesivos termofusibles de poliuretano provistos de grupos NCO reactivos, que reticulan con la humedad, que están constituidos por una mezcla de polieter- y poliesterpolioles, así como por una mezcla de isocianatos, que tienen dos grupos NCO de diferentes reactividades. En esta invención se hacen reaccionar en cada caso mezclas de polioles con poliisocianatos. Como productos de reacción se obtienen por consiguiente varios polímeros, cuya composición y estructura no se define con más detalle.

30 En la patente EP 0 827 995 se describe un procedimiento de pegado de dos sustratos empleando un adhesivo fusible de base uretano. Este adhesivo contiene un prepolímero de poliisocianato, obtenido como producto de reacción de un componente de H activa y un poliisocianato por lo menos difuncionales, dicho prepolímero de poliisocianato debería contener menos del 2 % de monómero de poliisocianato sin reaccionar. No se dan más indicaciones sobre la reactividad de los grupos isocianato ni sobre el componente polioliol.

35 En la patente EP 0 150 444 se describe un procedimiento de obtención de prepolímeros de poliuretano con grupos isocianato terminales. Para ello se hacen reaccionar los prepolímeros con un diisocianato y con grupos NCO de diferentes reactividades y después estos se hacen reaccionar en cantidades equimolares o en exceso con un isocianato que tiene grupos NCO reactivos. El exceso de grupos NCO en el segundo paso de reacción se sitúa como máximo en 2 : 1. No se describe el paso de destilación para reducir los diisocianatos monómeros.

45 Se conoce también el documento WO 01/40342. En él se describe una composición de poliuretano, en la que el prepolímero de poliuretano se obtiene por reacción en un primer paso de un diol con un exceso de un diisocianato monómero, con lo cual precipita el diisocianato de peso molecular elevado resultante y se separa del diisocianato monómero que no ha reaccionado y en un segundo paso se hace reaccionar el producto intermedio de peso molecular elevado con un polioliol, de modo que se obtiene un prepolímero reactivo con grupos isocianato terminales. La reacción se lleva a cabo en el primer paso con un exceso de isocianato, de modo que se obtiene un polímero poco ramificado. No se describe más medidas para evitar la polimerización incontrolada de los productos de reacción.

50 Se conoce también el documento WO 99/24486. En él se describe un proceso de dos pasos para la obtención de un ligante poliuretano, que tiene un contenido bajo de un monómero que lleva grupos isocianato volátiles. En el primer paso se hace reaccionar un polioliol con un diisocianato, que tiene grupos NCO de diferentes reactividades. En el segundo paso se hace reaccionar este producto, provisto de grupos NCO y OH, con un diisocianato por lo menos difuncionales. Pero en el segundo paso se emplea solamente un ligero exceso de isocianato, de modo que por las reacciones secundarias ya conocidas del NCO se forman productos poliméricos y oligoméricos. En esta invención  
55 no se promueve un paso de destilación.

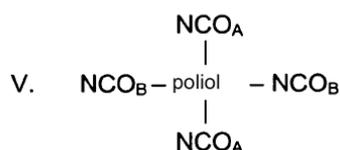
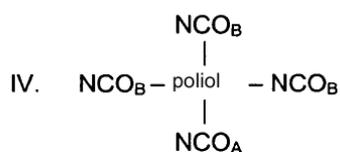
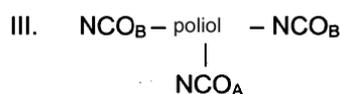
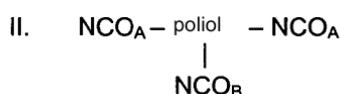
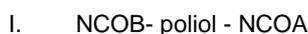
60 Partiendo de este estado de la técnica se plantea el objeto de obtener un prepolímero de poliuretano provisto de isocianato, que solo contiene cantidades reducidas de productos secundarios. Este prepolímero debe contener dos grupos isocianato de diferentes reactividades. Además, el prepolímero formado debería contener cantidades reducidas de di- o triisocianatos monómeros.

65 El objeto planteado por la invención se alcanza con un procedimiento definido en la reivindicación 1. En él, en un primer paso se hace reaccionar un componente polioliol que lleva por lo menos dos grupos OH con un diisocianato A que lleva dos grupos NCO de reactividades diferentes. Los grupos OH existentes en el producto de reacción se

hacen reaccionar en un segundo paso con otro di- o triisocianato B más reactivo, en este paso el isocianato está presente en un gran exceso.

Una vez finalizada la reacción se separa por destilación el exceso del di- o triisocianato B que no ha reaccionado. Se obtiene un polímero fundamentalmente ideal, que tiene grupos NCO en posición terminal, dentro de la molécula del polímero existe por lo menos un grupo NCO que tiene una reactividad reducida y por lo menos un grupo NCO que tiene una reactividad elevada.

En una forma preferida de ejecución se emplean polioles, que llevan dos, tres o cuatro grupos OH. De estos grupos OH, por lo menos uno deberá reaccionar con un diisocianato A, de modo que queda un grupo NCO libre, que tiene menor reactividad. Por lo menos un grupo OH del poliol tiene que reaccionar con el isocianato B, de modo que entonces queda un grupo isocianato libre que tiene una reactividad mayor. Otros grupos OH eventualmente presentes pueden hacerse reaccionar con los isocianatos de reactividad más elevada o con los de reactividad más reducida. Deberán estar presentes en especial los prepolímeros de isocianato de las fórmulas I-V.



Los prepolímeros de isocianato de la invención, que llevan grupos isocianato de diferentes reactividades, pueden obtenerse por procedimientos de por sí conocidos, por reacción de polioles con di- y/o triisocianatos. Para ello es necesario llevar a cabo la reacción en dos pasos, es decir, en primer lugar se hace reaccionar un grupo isocianato de reactividad baja con el poliol y en un segundo paso se reacciona un grupo isocianato de reactividad más elevada. La reacción se regula mediante la elección de las reactividades escalonadas de los isocianatos monómeros y con ella puede reducirse la formación de productos secundarios molestos de pesos moleculares elevados o ramificados.

En el contexto de la invención puede utilizarse un gran número de alcoholes multifuncionales. Estos deberían tener de 2 a 10 grupos OH, en especial de 2 a 4, por molécula. Pueden ser compuestos de peso molecular bajo o polímeros. Sin embargo es necesario que estos compuestos no tengan otros grupos funcionales que sean reactivos con los grupos NCO. Los compuestos que tienen varios grupos OH pueden ser tales que lleven grupos OH terminales o bien pueden ser tales que tengan grupos OH laterales repartidos a lo largo de la cadena. Los grupos OH son aquellos que pueden reaccionar con los isocianatos. Pueden ser grupos OH primarios, secundarios o terciarios, pero con preferidos los grupos OH primarios o secundarios. Son ejemplos de compuestos adecuados los polioles basados en poliéteres, poliésteres o polialquilenos.

Son apropiados por ejemplo los alcoholes alifáticos o aralifáticos que llevan 2 - 10 grupos OH por molécula, en especial 2 - 4. Pueden utilizarse con preferencia alcoholes primarios y secundarios. Pueden utilizarse alcoholes trifuncionales, por ejemplo la glicerina, el trimetiloetano y/o el trimetilolpropano, o alcoholes de más grupos funcionales, por ejemplo la pentaeritrita o los alcoholes de azúcar. Pueden utilizarse también los fenoles sustituidos por hidroxialquilo o los dioles o polioles cicloalifáticos. Sin embargo se emplean en especial los alcoholes lineales de 2 a 30 átomos de C que llevan de dos a cuatro grupos OH.

Se cuentan entre los alcoholes alifáticos apropiados por ejemplo el etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcoholes grasos dímeros y sus homólogos superiores o isómeros, que los expertos suelen obtener por una prolongación gradual de la cadena de hidrocarburo añadiendo cada vez un eslabón CH<sub>2</sub> o bien introduciendo ramificaciones en la cadena carbonada. Son también idóneos los alcoholes de funcionalidad superior, por ejemplo la glicerina, el trimetilolpropano, pentaeritrita o sus homólogos.

Los alcoholes alifáticos apropiados tienen un peso molecular de 60 a 600, en especial hasta aproximadamente 400. Son también indicados como componente polioliol los productos de reacción de alcoholes polifuncionales de peso molecular bajo con óxidos de alquileo, también llamados poliéteres. Los óxidos de alquileo tienen con preferencia de 2 a 4 átomos de C. Son apropiados por ejemplo los productos de reacción del etilenglicol, propilenglicol, los isómeros del butanodiol, hexanodiol o 4,4'-dihidroxi-difenilpropano con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o las mezclas de dos o más de los mismos. Son también idóneos los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, como la glicerina, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritrita o alcoholes de azúcar, con los llamados óxidos de alquileo para formar los polieterpolioles. Se pueden utilizar, en función del peso molecular deseado, los productos de inserción de unos pocos moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno por mol o incluso más de cien moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno en alcoholes multifuncionales de peso molecular bajo. Otros polieterpolioles pueden obtenerse por condensación p.ej. de la glicerina o pentaeritrita con desprendimiento de agua. Otros polioles idóneos en el contexto de la invención se forman por polimerización del tetrahydrofurano (poli-THF).

Los polieterpolioles se obtienen por métodos que los expertos ya conocen y en muchos casos son productos comerciales.

Son especialmente indicados por ejemplo los polieterpolioles de un peso molecular de 100 a 10000 g/mol, con preferencia de 400 a 5 000 g/mol (peso molecular promedio numérico, determinado por cromatografía de infiltración a través de gel = GPC) y en especial el polipropilenglicol o polietilenglicol de 2 a 4 grupos OH. Pueden utilizarse polímeros estadísticos y/o polímeros de bloques.

Entre los polieterpolioles mencionados son especialmente indicados los productos de reacción de alcoholes de bajo peso molecular con óxido de propileno en condiciones, en las que se forman grupos hidroxilo parcialmente secundarios.

Son también apropiados los poliesterpolioles. Estos poliesterpolioles abarcan con preferencia los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, con preferencia difuncionales, eventualmente junto con pequeñas cantidades de alcoholes trifuncionales y ácidos carboxílicos polifuncionales, con preferencia difuncionales y/o trifuncionales. En lugar de ácidos policarboxílicos libres pueden utilizarse también los anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos, con alcoholes que tengan con preferencia de 1 a 3 átomos de C. Para la obtención de tales poliesterpolioles son adecuados en especial el hexanodiol, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butanotriol-1,2,4, trietilenglicol, tetraetilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o ambas cosas a la vez. Pueden estar eventualmente sustituidos, por ejemplo por grupos alquilo, alqueno, éter o halógenos. Como ácidos policarboxílicos son apropiados por ejemplo los ácidos succínico, adípico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, isoftálico, tereftálico, trimelítico, los anhídridos ftálico, tetrahydroftálico, hexahydroftálico, glutárico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, los ácidos grasos dímeros o los ácidos grasos trímeros o las mezclas de dos o más de los mismos.

Como ácidos tricarboxílicos son indicados con preferencia el ácido cítrico y el ácido trimelítico. Los ácidos mencionados pueden utilizarse a título individual o bien en forma de mezclas de dos o más de los mismos. Los expertos ya conocen estos poliésteres provistos de grupos funcionales OH y muchos de ellos son productos comerciales. Son idóneos en especial los poliesterpolioles que llevan dos o tres grupos OH en posición terminal.

Pueden utilizarse también poliesterpolioles de origen petroquímico. Tales poliesterpolioles pueden obtenerse por ejemplo por apertura total del anillo de triglicérido epoxidado de una mezcla de grasas que contenga ácidos grasos por lo menos parcialmente olefinicamente insaturados con uno o varios alcoholes que tengan de 1 a 12 átomos de C y posterior transesterificación parcial del derivado triglicérido para formar los alquilesterpolioles de 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Los poliesterpolioles tienen con preferencia un peso molecular aprox. de 200 a 5 000 g/mol, en especial inferior a 3000 g/mol.

Otro grupo de polialcoholes idóneos es el formado por los poliuretanopolioles. Son productos de reacción de poliisocianatos, con preferencia diisocianatos, con polioles, en especial dioles. Los polioles pueden elegirse entre el grupo de polioles ya mencionado antes. Las cantidades se elegirán de tal manera que se obtengan productos con grupos OH terminales. El número de grupos funcionales de los polioles PU deberá situarse con preferencia entre 2 y 4. El

peso molecular deberá situarse entre 400 y 5000 g/mol. Los expertos ya conocen este tipo de polioles PU con grupos OH terminales.

5 Otros polioles idóneos son los policarbonato-polioles y los dioles dímeros, así como el aceite de ricino y sus derivados. Pueden utilizarse también como polioles en las composiciones de la invención los polibutadienos provistos de grupos funcionales hidroxilo, p.ej. los que se suministran con el nombre comercial de "Poly-bd". Son también adecuados como componente poliol los poliacetales. Se entiende por poliacetales los compuestos que pueden obtenerse a partir de glicoles, por ejemplo dietilenglicol o hexanodiol o sus mezclas con formaldehído. Los poliacetales utilizables en el contexto de la invención se obtienen también por polimerización de acetales cíclicos. Son también idóneos como polioles los policarbonatos. Los policarbonatos pueden obtenerse por ejemplo por reacción de dioles, tales como el propilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de dos o más de los mismos con carbonatos de diarilo, por ejemplo el carbonato de difenilo, o fosgeno. Otro grupo de polioles que puede utilizarse según la invención es el formado por los poliésteres basados en la  $\epsilon$ -caprolactona. Estos polioles deberán tener en su molécula por lo menos 2 grupos OH o incluso más.

15 Según la invención, los polioles han de tener por lo menos 2 grupos OH por molécula. Es preferido que los grupos OH tengan reactividades diferentes. Es especialmente preferida la utilización de dioles o trioles que tienen un número superior de grupos OH reactivos y disponen de uno o dos grupos OH menos reactivos. Por ejemplo, los grupos OH primarios, secundarios y terciarios tienen reactividades diferentes. Esto puede potenciarse también con los sustituyentes que ocupan posiciones contiguas, por ejemplo grupos electrófilos u otros sustituyentes que constituyen impedimentos estéricos. Es posible en especial elegir alcoholes que tengan un grupo OH primario y un grupo OH secundario. La relación de las reactividades deberá situarse por lo menos en 1:3, en especial por lo menos en 1:5, sobre todo por lo menos en 1:10. La reactividad puede determinarse por ejemplo como magnitud relativa en disolventes apróticos. Estos análisis se han descrito por ejemplo en el manual de Saunders y Frisch: Polyurethanes Chemistry and Technology, pp. 129 -162.

20 Se entiende por isocianatos monómeros adecuados para la presente invención los que llevan dos o tres grupos NCO en su molécula. Pueden ser los productos de bajo peso molecular de la reacción de diisocianatos con dioles alifáticos de bajo peso molecular, que tengan un peso molecular comprendido aprox. entre 30 y 300 g/mol. Son con preferencia isocianatos monómeros alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos ya conocidos.

35 Los isocianatos apropiados se eligen entre el grupo formado por el diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado (H12MDI, H6MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianato de di- y tetraalquilonodifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, los isómeros del diisocianato de toluileno (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos fosforados, tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, diisocianato de naftaleno-1,5 (NDI), diisocianato de butano-1,4, diisocianato de hexano-1,6 (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de tetrametileno, hexametileno, undecano, dodecacetileno, 2,2,4-trimetil-hexano-2,3,3-trimetil-hexametileno, diisocianato de ciclohexano-1,4, diisocianato de etileno, triisocianato de metilenotriifenilo (MIT), ftalato de bisisocianatoetilo, diisocianatos con átomos de halógeno reactivos, por ejemplo el 1- diisocianato de clorometilfenilo-2,4, diisocianato de 1-bromometil-fenilo-2,6, diisocianato de 3,3-bisclorometileter-4,4'-difenilo. Otros diisocianatos que pueden utilizarse son el diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano y diisocianato de ácidos grasos dímeros, diisocianato de ésteres de lisina, diisocianato de 4,4-dicitlohexilmetano, diisocianato de 1,3-ciclohexano o de 1,4-ciclohexano.

50 Como isocianatos trifuncionales son idóneos aquellos isocianatos, que se obtienen por trimerización u oligomerización de los diisocianatos o por reacción de diisocianatos con compuestos trifuncionales provistos de grupos hidroxilo. Los ejemplos de ello son los productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI o IPDI o los aductos de diisocianatos y trioles de peso molecular bajo, por ejemplo el trimetilolpropano o la glicerina.

55 Los diisocianatos idóneos provistos de dos grupos NCO de reactividades diferentes se eligen entre el grupo de los diisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Son ejemplos de diisocianatos aromáticos especialmente apropiados con grupos NCO de reactividades diferentes los isómeros del diisocianato de toluileno (TDI), diisocianato de naftaleno-1,5 (NDI), diisocianato de naftaleno-1,4, diisocianato de fenileno-1,3 o MDI-2,4. Son ejemplos de diisocianatos alifáticos con grupos NCO de reactividades diferentes el 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano y diisocianato de lisina. Son ejemplos de diisocianatos cicloalifáticos apropiados con grupos NCO de reactividades diferentes p.ej. el 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano o 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI).

60 En el primer paso del procedimiento de la invención se hacen reaccionar los diisocianatos monómeros A con el grupo OH de un diol. La temperatura deberá situarse entre 20°C y 180°C, con preferencia entre 25°C y 130°C, en especial entre 40°C y 80°C. La reacción puede realizarse sin catalizador, eventualmente es posible añadir a la

mezcla pequeñas cantidades de un catalizador. Es conveniente evitar un aumento fuerte de la temperatura con el fin de impedir reacciones secundarias.

5 Son idóneos según la invención los diisocianatos A, que llevan grupos NCO de reactividades diferentes, situándose dicha diferencia de reactividades por lo menos en 1:2, con preferencia en 1:3. La reactividad relativa de los grupos isocianato puede determinarse con un ensayo, son preferidos los métodos descritos en Saunders y Frisch, *Polyurethanes Chemistry and Technology*, J. Wiley 1962, pp. 129-162.

10 También es posible, tal como se ha mencionado previamente, aumentar la selectividad de la reacción con la utilización de alcoholes que lleven grupos OH de reactividades diferentes.

15 Eventualmente es posible realizar la reacción en disolventes apróticos. De este modo se reduce la viscosidad de la mezcla reaccionante y esto favorece la reacción. Los disolventes deberán tener un punto de ebullición tal, que para sacarlos de la mezcla reaccionante tenga que realizarse una destilación, en especial una destilación por debajo de 100°C con una presión reducida elegida al efecto. Sin embargo es preferido realizar la reacción del primer paso sin disolventes.

20 El producto intermedio resultante lleva grupos OH y grupos isocianato libres. La cantidad de diisocianatos monómeros sin reaccionar es pequeña, en general deberá situarse por debajo del 1 % en peso. El número de grupos NCO del componente polioliol será por lo menos de uno, pero pueden estar presentes varios grupos NCO en el polioliol. Sin embargo, según la invención es necesario que por lo menos un grupo OH por molécula no reaccione en el primer paso. Los productos de reacción se obtienen con preferencia a partir de dioles, trioles o tetraalcoholes, en los que uno o dos o tres grupos OH han reaccionado con el grupo reactivo de un diisocianato A provisto de grupos NCO de reactividades diferentes. En este caso pueden estar presentes en la molécula hasta otros 3 grupos OH, en especial por lo menos otro grupo OH por molécula.

30 La cantidad del diisocianato A se elige de tal manera que, en promedio, por lo menos un diisocianato reaccione con una molécula de polioliol. Además, en el caso de polioles de más de dos grupos OH, la cantidad del diisocianato A se elegirá de manera que reacciones también otros grupos OH. Ya es sabido que eventualmente puede utilizarse un pequeño exceso de diisocianato para obtener el producto intermedio más ideal posible. La proporción entre los equivalentes de OH (x) y la cantidad molar del diisocianato A (y) (val. OH: mol isocianato = x:y) deberá ser inferior a 1; x es un número entero entre 2 y 10, con preferencia entre 2 y 4, en especial el 2; "y" se sitúa entre x-1 y 1. En una forma de ejecución, "y" puede ser un número entero. La proporción puede situarse por ejemplo en 2:1, 3:1, 3:2, 4:2.

35 Si se emplean polioles de grupos OH de reactividades diferentes, entonces la cantidad de los diisocianatos se elegirá de tal manera que reaccionen todos los grupos OH del tipo más reactivo.

40 Con la combinación de los diisocianatos dotados de grupos NCO de diferentes reactividades y polioles provistos de grupos OH de diferentes reactividades puede conseguir una gran selectividad. Se restringe la formación de productos secundarios, en especial de isocianatos, en los que los dos grupos NCO han reaccionado o de productos de reacción, que llevan solo grupos NCO sin grupos OH restantes. En este caso se entiende por reacción ideal que el grupo NCO más reactivo del diisocianato reacciones con un grupo funcional alcohol. El segundo grupo isocianato queda sin reaccionar. Como productos secundarios pueden formarse por ejemplo alcoholes totalmente reaccionados con el isocianato, isocianatos totalmente reaccionados con los grupos OH o productos ramificados por reacciones de dimerización de los grupos NCO. La cantidad correspondiente a los productos secundarios puede determinarse por ejemplo por procedimientos cromatográficos. La cantidad de productos secundarios poliméricos es pequeña, debería mantenerse por debajo del 10 %.

50 Para la reacción del segundo paso se eligen los di- o triisocianatos B que llevan por lo menos un grupo NCO, que tiene una reactividad mayor que los grupos NCO ya existentes en el producto intermedio. Pueden ser los isocianatos mencionados antes, en especial también los que llevan grupos NCO de reactividades diferentes. Se emplean con preferencia los diisocianatos aromáticos, en especial el TDI o el MDI y sus derivados.

55 Para el segundo paso de reacción se elige la proporción NCO/OH del producto intermedio y del di-/triisocianato B de tal manera que se produzca un exceso molar de isocianato con respecto al número de grupos OH superior a 3:1, en especial por lo menos 7:1, con preferencia especial por lo menos 10:1. Entonces se forman fundamentalmente prepolímeros que llevan pocas impurezas poliméricas, resultantes por ejemplo de la prolongación de la cadena. Las impurezas deberán totalizar menos del 10 % en peso, en especial menos del 5 % en peso, con preferencia menos del 3 % en peso.

60 La reacción se lleva a cabo en las condiciones de temperaturas indicadas anteriormente. Puede acelerarse con un aumento de la temperatura. Con ello deberá obtenerse un polímero fundamentalmente ideal, que lleve en sus extremos solamente grupos isocianato y ningún grupo OH. El número de grupos NCO reactivos por molécula puede ser con preferencia de 1. Pero también es posible que la molécula lleve dos o tres grupos NCO reactivos. Es tam-

bién acorde con la invención que haya menos de un grupo NCO reactivo por molécula. Sin embargo también es posible que existan dos o tres grupos NCO menos reactivos.

5 Una vez finalizada la reacción, el producto se presenta en forma de prepolímero con grupos NCO terminales, pero que sigue conteniendo pequeñas cantidades del isocianato monómero en exceso del segundo paso de reacción. Eventualmente pueden estar presentes además disolventes. La mezcla resultante se purifica seguidamente en general por destilación con alto vacío, con preferencia en un evaporador de capa fina, por ejemplo a una temperatura de 100 a 200°C, con preferencia de 120 a 180°C, eliminando los componentes volátiles, como son los isocianatos monoméricos en exceso y eventualmente los disolventes presentes. Todos los componentes volátiles se separan por destilación, también los posibles restos del diisocianato monomérico del primer paso de reacción. Dado que estos componentes volátiles en una forma preferida de ejecución tienen puntos de ebullición diferentes, p.ej. los isocianatos alifáticos y aromáticos y eventualmente los disolventes, si se eligen correctamente las condiciones de destilación se podrán obtener componentes destilados de gran pureza.

15 El prepolímero PU reactivo resultante contiene como máximo un 3 % en peso, con preferencia como máximo un 0,3 % en peso y en especial como máximo un 0,03 % en peso de diisocianatos monómeros A y B, porcentajes referidos al prepolímero reactivo. La porción ponderal del diisocianato reactivo puede determinarse por cromatografía de gases o por cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC)).

20 Los prepolímeros de la invención pueden obtenerse por el procedimiento descrito previamente; son en gran parte homogéneos y presentan una reactividad unitaria situada en la zona intermedia entre los dos grupos NCO diferentes. Se evitan las reacciones secundarias con isocianatos de peso molecular bajo. Estos prepolímeros tienen una estructura en gran parte ideal, se evitan los productos secundarios poliméricos.

25 La viscosidad de los prepolímeros de poliuretano reactivos de la invención medida con el Brookfield (ISO 2555), se sitúa a 100°C entre 20 mPas y 10000 mPas, con preferencia entre 10 mPas y 5000 mPas y con preferencia especial entre 200 mPas y 3000 mPas.

30 Los prepolímeros de la invención pueden utilizarse directamente en los productos acabados, eventualmente en mezclas con otros auxiliares, aditivos o polímeros. Pero se emplean también en la síntesis química como compuestos de partida para obtener otros productos de peso molecular elevado. Gracias a los dos grupos isocianatos de reactividades diferentes es posible regular otros pasos de síntesis y construir polímeros definidos.

35 Los prepolímeros de isocianato de la invención tienen propiedades excelentes para la práctica. Presentan una distribución estrecha de pesos moleculares. Además sus viscosidades son especialmente apropiadas para la aplicación directa o para reacciones ulteriores. La viscosidad es inferior a la que tienen los productos que contienen mayor porcentaje de oligómeros. Gracias al bajo contenido de isocianatos monómeros, los prepolímeros pueden incorporarse también a productos o pueden hacerse reaccionar químicamente con ellos, ya que por las leyes alimentarias solamente está permitida la presencia de una cantidad muy baja de isocianatos monómeros. Los ejemplos de uso del poliisocianatos de la invención son los adhesivos y los adhesivos para laminar. Pueden utilizarse también en materiales de revestimiento o en adhesivos estructurales, siendo también posible el uso en el sector de bricolaje (do-it-yourself).

#### 45 Ejemplo 1

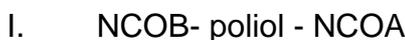
Se mezclan 400 g de un PPG-diol de peso molecular aprox. 450 (0,89 moles) con 198,5 g de un diisocianato (IPDI) (0,89 moles) y se calientan a 40°C. Después de una hora ha reaccionado la mitad de los grupos isocianato, el contenido de NCO queda reducido al 6,3 %.

50 Después de interrumpir la reacción, los grupos NCO de una muestra se someten a GPC presentando un pico principal de aprox. 670. Se hace reaccionar la mezcla con 670 g de MDI (2,7 moles) y la reacción se lleva a cabo a una temperatura no superior a 100°C. Se purifica el producto resultante en un evaporador de capa fina a 0,001 mbares y aprox. 190°C, con lo cual se libera del MDI monómero sin reaccionar. El producto tiene un contenido de NCO del 9 % y una viscosidad de 3300 mPas a 80°C.

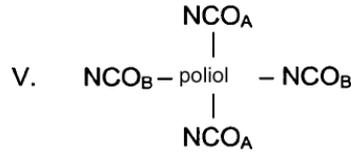
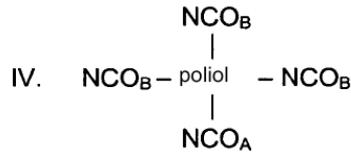
55 Después de la reacción de los grupos NCO, el cromatograma GPC presenta un pico principal en aprox. 930. Se logra una distribución estrecha de pesos moleculares, con aprox. un 10 % de impurezas de peso molecular elevado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de prepolímeros de isocianato por lo menos difuncionales que llevan dos grupos NCO de reactividades diferentes y un contenido de diisocianato monómero inferior al 3 %, caracterizado porque
- 5 a) se hace reaccionar un poliol que lleva de dos a diez grupos OH con un diisocianato A, que lleva grupos NCO de reactividades diferentes, de modo que la proporción entre los equivalentes de OH (x) y la cantidad molar del diisocianato A (y) (val. OH: mol isocianato = x:y) deberá ser inferior a 1; x es un número entero e "y" se sitúa entre x-1 y 1.
- 10 b) se hacen reaccionar los grupos NCO reactivos de modo que se forme un producto intermedio provisto de grupos NCO y grupos OH,
- c) se hace reaccionar con otro di- o triisocianato B que lleva grupos NCO más reactivos,
- d) se separa por destilación el isocianato monómero sin reaccionar, de modo que la cantidad molar del otro di-/triisocianato B esté presente en un exceso de tres veces con respecto a los grupos OH presentes.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol lleva dos, tres o cuatro grupos OH y se elige entre los polieterpolioles, poliesterpolioles y/o alquilenopolioles.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 2, caracterizado porque el peso molecular del poliol se sitúa entre 60 y 6000.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el poliol lleva grupos OH de diferentes reactividades, en especial grupos OH primarios y secundarios.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el diisocianato A se elige entre el IPDI, TDI, TMXDI, 2,4-MDI, NDI, y es en especial un diisocianato alifático.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 2 a 5, caracterizado porque la proporción molar entre el diisocianato A y el poliol se elige de manera que uno, dos o tres grupos OH reaccionen con el diisocianato, quedando todavía por lo menos otro grupo OH en el poliol.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque el isocianato B que lleva los grupos NCO más reactivos es un isocianato aromático, en especial un diisocianato aromático.
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque la proporción molar entre el di- o triisocianato B y los grupos OH libres es mayor que 3:1, con preferencia mayor que 7:1.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque el contenido de isocianato monómero después de la destilación se sitúa en menos del 0,3 %.
- 40 10. Prepolímero polifuncional de isocianato, que puede obtenerse por el procedimiento según las reivindicaciones de 1 a 9, a partir de un poliol provisto de 2 -10 grupos OH por reacción en dos pasos con di- o triisocianatos distintos, caracterizado porque por lo menos un grupo NCO es un grupo NCO de reactividad más baja y los demás grupos NCO son grupos NCO de reactividad más alta, el contenido de isocianato monómero se sitúa por debajo del 3 % y se forma una estructura ideal y unitaria de la molécula del polímero, que se elige entre:
- 45



60



15 y las impurezas poliméricas se sitúan por debajo del 10 % en peso.

11. Prepolímero de isocianato según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho prepolímero lleva un grupo NCO de reactividad elevada.

20 12. Prepolímero de isocianato según una de las reivindicaciones de 10 a 11, caracterizado porque el grupo NCO de reactividad elevada se introduce con el MDI-2,4 y/o MDI-4,4 y el grupo isocianato menos reactivo se aporta con un isocianato alifático.

25 13. Prepolímero de isocianato según una de las reivindicaciones de 10 a 12, caracterizado porque el poliol lleva dos grupos OH de reactividades diferentes, en especial por lo menos un grupo OH primario y por lo menos un grupo OH secundario.

14. Uso de prepolímeros de isocianato según una de las reivindicaciones de 10 a 13 en adhesivos de poliuretano, materiales de recubrimiento, masas de colada o masas procesables por amasado y/o en espumas.

30