

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 197**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2006 E 06117371 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 1746117**

54 Título: **Prepolímeros que contienen grupos isocianato**

30 Prioridad:

22.07.2005 DE 102005035000

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

29.04.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**WIND, MICHAEL;
FRITZ, RALF;
MURRAR, IMBRIDT;
REESE, HANS-JÜRGEN y
SCHMIDT, HANS ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 402 197 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).

DESCRIPCION

Prepolímeros que contienen grupos isocianato

5 Es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de prepolímeros que contienen grupos isocianato con un contenido reducido en isocianatos monómeros mediante reacción de diisocianatos con al menos un compuesto con más de dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, y en caso dado eliminación subsiguiente de los diisocianatos monómeros no transformados según la reivindicación 1.

10 Poliisocianatos polímeros, prepolímeros de poliisocianato, que contienen grupos uretano y grupos isocianato, así como modificados, a continuación denominados también poliisocianatos, son importantes productos de partida, o bien intermedios, para la obtención de poliuretanos. Son conocidos desde hace tiempo, y se describen frecuentemente en la literatura.

La obtención de estos compuestos es conocida generalmente. De este modo, la obtención de prepolímeros que contienen grupos uretano se efectúa mediante reacción de compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, en especial polioles, con un exceso de poliisocianatos.

15 En la obtención de prepolímeros que contienen grupos isocianato, en la mayor parte de los casos, en el prepolímero quedan monómeros no transformados del diisocianato empleado en exceso, independientemente del tiempo de reacción. Este contenido residual en diisocianato monómero puede interferir en la aplicación de prepolímeros de isocianato o en su elaboración subsiguiente. La fracción de isocianato monómero en estos productos puede ascender a más de un 50 % en peso. Isocianatos monómeros, como por ejemplo el diisocianato de toluileno aromático (TDI), el 1,6-diisocianato de hexametileno alifático (HDI), y el diisocianato de isoforona cicloalifático (IPDI),
20 tienen una presión de vapor notable ya a temperatura ambiente, y por lo tanto ejercen un efecto tóxico, en especial en aplicaciones por pulverizado a través de los vapores de isocianato que se producen en este caso. No obstante, en una aplicación a temperaturas elevadas, como son necesarias, a modo de ejemplo, en la elaboración de pegamentos, también los isómeros de diisocianato de difenilmetano (MDI) forman emisiones en forma de aerosol, o bien gaseosas.

25 Esto se considera un inconveniente, ya que la toxicidad de isocianatos monómeros limita la aplicabilidad de estos poliisocianatos, prepolímeros de poliisocianato y/o derivados de poliisocianato, o bien hace necesarias medidas de seguridad que requieren muchos costes para la protección del manipulador, o bien medidas de protección especiales en el caso de transporte y almacenaje.

30 Por lo tanto, en especial por parte del usuario existe un gran interés en poliisocianatos exentos de diisocianato, prepolímeros de poliisocianato y/o poliisocianatos modificados. Además, los diisocianatos libres o no completamente transformados en sí, o en forma de sus productos de reacción amínicos con humedad, forman los denominados productos de migración, que migran de modo indeseable del producto de poliuretano acabado a su superficie, y de ésta, como en el caso de instalaciones interiores de automóviles, al aire ambiental o, como en el caso de láminas de envasado, al producto envasado. MDI monómero tiende además a la cristalización en el prepolímero. Por lo demás,
35 también se pueden reducir las propiedades mecánicas debido a la formación de poliurea sobre la superficie de estas aplicaciones.

40 En el caso de prepolímeros habituales, que contienen aún cantidades significativas de diisocianato monómero, las propiedades de producto, como por ejemplo la viscosidad, se determinan predominantemente mediante el diisocianato libre, que no ha reaccionado. Sólo en el caso de prepolímeros de poliuretano con un contenido reducido en diisocianato libre, a modo de ejemplo a base de diisocianato de toluileno (TDI), o también de diisocianato de difenilmetano (MDI), como se solicitan en el mercado recientemente por los citados motivos, la formación de productos oligómeros influye en gran medida sobre la viscosidad de producto y otras magnitudes características físicas de polímero del sistema.

45 Mediante la proporción molar de eductos entre sí se influye decisivamente sobre la distribución de producto en el prepolímero. De este modo, los grupos aptos para adición deben estar presentes en cantidades equimolares para alcanzar pesos moleculares elevados. Resultan distribuciones de peso molecular anchas con fracción molar reducida de las fracciones aisladas.

50 Por otra parte, con exceso estequiométrico creciente de un componente se reduce el grado de polimerización medio, y se reprime la formación de aductos de peso molecular elevado. Si se observa la reacción de diisocianatos con dioles, para el caso límite de excesos molares de diisocianato : diol muy elevados ($n_{\text{diisocianato}}/n_{\text{diol}} \gg 1$), el rendimiento en aducto 2 : 1 puro constituido por isocianato y poliol puede ascender teóricamente casi a un 100 % de la conversión de fórmula molar.

Sin embargo, en caso dado, el exceso molar elevado de diisocianato monómero remanente en el producto se debe eliminar de nuevo de manera costosa. Esto se puede efectuar mediante destilación, extracción de disolvente o filtración, y se describe, a modo de ejemplo, en la WO 01/40342. Por lo tanto, el empleo de excesos molares elevados en isocianato libre se debe evitar en lo posible.

- 5 Otra posibilidad de reprimir la formación de aductos de peso molecular elevado en la obtención de prepolímeros es el empleo de diisocianatos con grupos isocianato de reactividad diferente. Son ejemplos comunes, adquiribles en el comercio, de tales diisocianatos denominados a continuación asimétricos, son 2,4-TDI, 2,4'-MDI o IPDI.

10 En el caso de empleo de 2,4-TDI, en el que la diferencia de reactividad de ambos grupos isocianato es fuertemente marcada, se pueden obtener prepolímeros exentos de diisocianato con distribución de peso molecular estrecha, ya con un exceso estequiométrico moderado del componente de isocianato, también sin pasos de purificación adicionales.

15 En el caso de 2,4'-MDI, que así y todo es más difícil de eliminar debido a su menor volatilidad, la diferencia de reactividad de grupos isocianato es bastante menos pronunciada. Para 2,4'-MDI se pueden realizar grados de polimerización más reducidos sólo mediante empleo de excesos de isocianato estequiométricos cada vez más considerables, que, en caso dado, se deben eliminar de nuevo de manera costosa. Para excesos estequiométricos de NCO : XH menores que 2, como se describe en la EP 1 404 733 A1, también se pueden obtener prepolímeros de 2,4'-MDI pobres en diisocianato sin paso de elaboración adicional. Sin embargo, este empleo está limitado esencialmente a prepolímeros de NCO difuncionales.

20 En el caso de reacción de prepolímeros pobres en diisocianato con una funcionalidad de NCO mayor que dos con compuestos que contienen grupos reactivos con isocianato, se producen viscosidades de elaboración elevadas. Esto es válido en especial para compuestos reactivos con NCO con una funcionalidad mayor que dos, para elaboraciones a temperatura ambiente, como en la obtención de pegamentos por fusión y para prepolímeros pobres en diisocianato con contenido en NCO elevado.

25 No obstante, en una pluralidad de aplicaciones, a modo de ejemplo para la obtención de masas para juntas de poliuretano, espumas de montaje o masas de colada, sería deseable la puesta a disposición de prepolímeros pobres en diisocianato con funcionalidad de NCO elevada, mayor que 2.

30 Tales prepolímeros pobres en diisocianato de funcionalidad elevada no son habituales, ya que, debido al elevado grado de ramificación, poseen en general una viscosidad más elevada que prepolímeros de NCO difuncionales exentos de monómeros, con un grado comparable de grupos NCO reactivos. En especial un grado de polimerización elevado aumentaría adicionalmente el grado de ramificación. La formación de pesos moleculares elevados, como se ha expuesto anteriormente, se puede reprimir mediante excesos de isocianato elevados, pero a continuación se deberá eliminar de manera costosa el isocianato monómero excedente. Por consiguiente, además sería deseable poner a disposición un procedimiento que ofreciera un acceso económico a prepolímeros pobres en diisocianato de funcionalidad más elevada.

35 Frecuentemente se describen procedimientos para la obtención de poliisocianatos pobres en monómeros, prepolímeros de poliisocianato y/o derivados de poliisocianato, a modo de ejemplo en la EP 316738, la JP 9053522, la JP 08176252, la JP 08176253, la US 5 202 001, la US 5 115 071, la EP 1241197 y la DE 19939840. A todas estas publicaciones es común la utilización de las conocidas tecnologías de evaporadores, como evaporador de capa fina o vía corta, en caso dado en presencia de disolventes orgánicos o gases inertes como agentes de arrastre.

40 En la WO 03/46040 se describen prepolímeros pobres en monómeros, que contienen grupos isocianato, que se obtienen mediante reacción de diisocianatos, tanto simétricos, como también asimétricos, con dioles. En este caso, en la obtención se emplean catalizadores habituales, como aminas o catalizadores organometálicos.

45 Il Kim et al. describen en Polymer 44 (2003), páginas 3417 a 3428, la polimerización de óxidos de propileno mediante catalizadores de cianuro multimetálico (catalizadores de DMC), y su aplicación para elastómeros de poliuretano.

La WO 03/006521 describe un procedimiento para la obtención de diisocianatos exentos de monómeros a base de MDI con un contenido en isómeros de 2,4'-MDI mayor que un 95 %, conteniendo el componente alcohólico al menos un diol. La proporción de grupos isocianato : OH está limitada a 1,05 : 1 hasta 2 : 1, por lo tanto es necesaria una eliminación posterior de diisocianato monómero.

50 La EP 1 237 971 describe una composición reactiva de pegamento/masa para juntas de poliuretano a base de poliisocianatos de peso molecular elevado con una fracción de diisocianato monómero menor que un 10 %. Estos poliisocianatos pobres en monómeros están limitados a poliisocianatos difuncionales, y se obtienen mediante

reacción de dioles con diisocianatos monómeros. Además se describen prepolímeros pobres en monómeros, que están constituidos por estructuras AB_n definidas de isocianato y polioli, así como procedimientos para su obtención.

5 La EP 1 249 460 A1 describe prepolímeros basados en 4,4'-MDI y polieteroles de óxido de polipropileno con estructuras AB_n perfectas de al menos un 80 %. Ya que el contenido en diisocianatos asimétricos es limitado, sólo se pueden realizar perfecciones estructurales en tal grado mediante excesos de diisocianato elevados, que se deben eliminar de nuevo de manera costosa. La EP 1 240 459 A1 describe pegamentos de poliuretano a base de tales prepolímeros perfectos.

10 La EP 0 370 408 describe prepolímeros con una fracción de al menos un 85 % de estructuras A-B-A perfectas, empleándose como componente de isocianato, no obstante, derivados de TDI substituidos con alquilo en excesos molares elevados de 4 : 1 a 20 : 1 frente al componente de polioli puramente funcional.

15 La WO 041055087 describe un procedimiento para la obtención de prepolímeros con un contenido reducido en diisocianatos monómeros, que no requiere un paso separado para la eliminación de diisocianatos monómeros. Esto se consigue mediante empleo de diisocianatos asimétricos y el empleo de amidas de ácido carboxílico como catalizadores. En este procedimiento se pueden emplear también sustancias de partida de funcionalidad mayor que dos. En este procedimiento es desfavorable en especial el empleo de amidas de ácido carboxílico como catalizadores, ya que estos productos no pertenecen a los catalizadores empleados habitualmente en la química de poliuretanos, y pueden conducir a problemas en la aplicación de prepolímeros.

20 La WO 03/033562 describe una composición de pegamento reactiva, sólida a temperatura ambiente, que se obtiene a partir de prepolímeros pobres en monómeros a base de 2,4'-MDI y polioli di- o trifuncionales. Como polioli para la obtención de prepolímeros entran en consideración alcoholes de poliéter con un peso molecular menores que 1000 g/mol y/o alcoholes de poliéster cristalinos, parcialmente cristalinos o amorfos. Las composiciones de pegamento presentan una proporción molar de grupos NCO respecto a átomos de hidrógeno reactivos con grupos NCO de 1,1 a 2,0. De este modo, éstos productos se pueden emplear sólo para campos de aplicación limitados.

25 Era tarea de la invención poner a disposición prepolímeros que contienen grupos isocianato económicos, que presentaran una fracción más reducida de diisocianato monómero, preferentemente menor que un 0,1 % en peso, preferentemente una funcionalidad de NCO $F_n > 2$, y una viscosidad elaborable.

30 Se pudo solucionar el problema haciéndose reaccionar compuestos, preferentemente con más de 2 átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, es decir, con una funcionalidad de H ácido $F_n > 2$, con poliisocianatos asimétricos en el caso de excesos de diisocianato entre 1 : 1 y 7 : 1, preferentemente entre 1 : 1 y 4 : 1, y de modo especialmente preferente entre 1 : 1 y 3 : 1, llevándose a cabo la reacción sin catalizador o en presencia de aminas terciarias o compuestos organometálicos como catalizadores, y no siendo necesario preferentemente un paso adicional para la eliminación de diisocianato monómero no transformado, empleándose como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) alcoholes de poliéter, que se obtuvieron mediante adición de óxidos de alquilo a iniciadores H-funcionales bajo empleo de catalizadores de DMC.

35 Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de prepolímeros que contienen grupos isocianato con un contenido en isocianatos monómeros menor que un 10 % en peso, preferentemente menor que un 2 % en peso, preferentemente menor que un 1 % en peso, de modo especialmente preferente menor que un 0,2 % en peso, y en especial menor que un 0,1 % en peso, referido al peso del prepolímero, mediante reacción de a) poliisocianatos asimétricos con b) compuestos con al menos 2 átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en un exceso de poliisocianato entre 1 : 1 y 7 : 1, preferentemente entre 1 : 1 y 4 : 1, y de modo especialmente preferente entre 1 : 1 y 3 : 1, llevándose a cabo la reacción sin catalizadores o en presencia de aminas terciarias o compuestos organometálicos como catalizadores, y no siendo necesario preferentemente un paso adicional para la eliminación de diisocianato monómero no transformado. En este caso, según la invención se emplean como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) alcoholes de poliéter que se obtuvieron mediante adición de óxidos de alquilo en iniciadores H-funcionales bajo empleo de catalizadores de DMC.

En una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención, el componente a) presenta más de dos grupos NCO y/o el componente b) presenta más de dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos NCO.

50 Productos de reacción de poliisocianatos con compuestos con grupos que son reactivos con grupos isocianato, en especial compuestos con grupos hidroxilo, a continuación denominados también prepolímeros, son conocidos desde hace tiempo y se describen con frecuencia, como se indica anteriormente.

Se entiende por poliisocianatos en el sentido de la presente invención diisocianatos, productos de reacción de poliisocianatos consigo mismos, productos de reacción de poliisocianatos con compuestos con grupos reactivos con grupos isocianato y/o poliisocianatos polímeros.

En este caso entran en consideración como poliisocianatos en especial diisocianatos asimétricos alifáticos, cicloalifáticos y especialmente aromáticos. En particular cítense a modo de ejemplo: diisocianatos alifáticos, como 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etilbutileno, o mezclas de los citados diisocianatos de alquileo con 6 átomos de carbono, diisocianatos cicloalifáticos, como 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isofozona), diisocianato de 1-metil-2,4- y -2,6-ciclohexano, así como las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 2,4'-diciclohexano, y preferentemente diisocianatos aromáticos, como diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno (TDI), así como sus mezclas, diisocianato de 2,4'-difenilmetano (MDI), así como mezclas de 2,4'-MDI y 2,2'- y/o 4,4'-MDI, poliisocianatos de polifenil-polimetileno (MDI polímero, MDI crudo, PMDI) con dos o más sistemas aromáticos, mezclas de diisocianatos de 2,4'-, 2,2'- y/o 4,4'-difenilmetano y poliisocianatos y poliisocianatos de polifenil-polimetileno (MDI crudo), mezclas de MDI crudo y diisocianatos de toluileno, poliisocianatos de polifenilo, diisocianatos de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetano líquidos modificados con uretano.

Conforme al procedimiento según la invención se pueden obtener y desmonomerizar de modo especialmente ventajoso grupos uretano y prepolímeros que contienen grupos uretano, en los cuales se emplea como poliisocianato MDI, preferentemente 2,4'-MDI, TDI, preferentemente 2,4-TDI, 2,6-TDI, y mezclas de los mismos, o IPDI.

Además de poliisocianatos difuncionales, como poliisocianatos según la invención se pueden emplear también poliisocianatos con más de dos grupos isocianato. En este caso se pueden emplear productos de reacción de isocianatos consigo mismos, a continuación denominados poliisocianatos modificados. Poliisocianatos modificados contienen, además de grupos isocianato, grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona, uretonimina, carbodiimida. También estos compuestos son conocidos generalmente y se describen con frecuencia. La obtención de estos compuestos se describe, a modo de ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, tomo 7 "Polyurethane", 3ª edición 1993, editorial Carl Hanser München Wien, capítulo 3.3.2.

La obtención de poliisocianatos con grupos isocianurato o uretdiona se efectúa mediante reacción catalítica de isocianatos consigo mismos. La incorporación de grupos urea se efectúa mediante reacción de isocianatos con aminas y/o agua. Mediante reacción de grupos urea con otros grupos isocianato se pueden obtener grupos biuret. Se pueden obtener grupos alofanato mediante reacción de grupos uretano con otros grupos isocianato. Se pueden obtener carbodiimidas mediante reacción de isocianatos consigo mismos bajo eliminación de dióxido de carbono. Mediante reacción de grupos carbodiimida con otros grupos isocianato se pueden obtener grupos uretonimina.

Estos poliisocianatos modificados tienen preferentemente un contenido en NCO de un 5 a un 50 % en peso.

Como compuestos de partida para la obtención de poliisocianatos modificados se pueden emplear preferentemente diisocianatos alifáticos, como HDI, diisocianatos cicloalifáticos, como IDPI, y/o poliisocianatos aromáticos, como MDI, en especial el isómero 2,4'-MDI, el isómero 4,4'-MDI, o mezclas de isómeros de MDI, MDI polímero, así como isómeros de TDI por separado o en mezcla entre sí.

En el sentido de la invención son menos preferentes poliisocianatos polímeros. Los poliisocianatos polímeros son mezclas de polímeros de compuestos que contienen al menos dos grupos isocianato. En este caso se trata preferentemente de mezclas de homólogos de MDI con un contenido en MDI monómero de un 10 a un 50 % en peso. Tales mezclas con diferente contenido en MDI monómero se encuentran disponibles comercialmente.

Tales mezclas de MDI monómero y sus homólogos superiores se obtienen técnicamente en gran volumen mediante reacción de difenilmetanodiamina (MDA) con fosgeno. Se encuentra una descripción de este procedimiento, a modo de ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, tomo 7 "Polyurethane", 3ª edición 1993, editorial Carl Hanser München Wien, capítulo 2.2.1.

Además se pueden emplear como poliisocianatos poliisocianatos de polimetileno-polifenileno con más de dos anillos aromáticos y más de dos grupos isocianato en la molécula, que no contienen fracciones significativas de MDI de 2 núcleos. Tales compuestos se describen, a modo de ejemplo en la DE 10350816 o en la EP 1518874.

En el caso de los poliisocianatos polímeros pobres en monómeros descritos en la misma se trata preferentemente de homólogos de MDI de al menos tres núcleos.

Los prepolímeros de NCO empleados para el procedimiento según la invención, que contienen grupos isocianato y uretano, con una funcionalidad $F_n > 2$, se emplean preferentemente átomos de hidrógeno reactivos mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con más de dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

Como compuestos con más de dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se pueden emplear preferentemente aquellos que presentan más de dos grupos hidroxilo y/o amino o mercapto en la molécula. Estos compuestos presentan en especial un peso molecular M_n entre 60 y 10000 g/mol. De modo especialmente preferente, los compuestos con más de dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se seleccionan a

partir del grupo que contiene alcoholes polivalentes, alcoholes de poliéter, alcoholes de poliéster, alcoholes de polieteréster, polieterpoliaminas, policarbonatos que contienen grupos hidroxilo, poliacetales que contienen grupos hidroxilo, y cualquier mezcla de al menos dos de estos compuestos. Son especialmente preferentes alcoholes polivalentes, alcoholes de poliéter y alcoholes de poliéster, así como mezclas de los mismos.

- 5 Son ejemplos de alcoholes polivalentes alcanodiolos con 2 a 10, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, así como alcoholes superiores, como glicerina, trimetilolpropano o pentaeritrita. Además se pueden emplear polioles naturales, como aceite de ricino.

10 Los alcoholes de poliéter empleados para la obtención de los prepolímeros presentan una funcionalidad en el intervalo de 2 a 10, de modo especialmente preferente de 2,1 a 4, y en especial de 2,5 a 3,2. Su obtención se efectúa habitualmente mediante adición de óxidos de alquileo, en especial óxido de etileno y/u óxido de propileno, en sustancias iniciadoras H-funcionales. En este caso, los óxidos de alquileo se pueden emplear aislados, sucesivamente, o como mezcla. Como sustancias iniciadoras entran en consideración, a modo de ejemplo, agua, dioles, trioles, alcoholes de funcionalidad más elevada, alcoholes sacáricos, aminas alifáticas o aromáticas, o aminoalcoholes.

- 15 Son especialmente apropiados alcoholes poliéter con un peso molecular medio entre 1000 y 6000 g/mol, y una funcionalidad de OH media de 2,5 a 3,2. Sustancias iniciadoras para la obtención de estos alcoholes de poliéter especialmente preferentes son trimetilolpropano y glicerina. Óxidos de alquileo preferentes son óxido de etileno y óxido de propileno.

20 Según la invención, para la obtención de prepolímeros de MDI pobres en monómeros como componente b) se emplean alcoholes de poliéter en los que la adición de óxidos de alquileo a las sustancias iniciadoras H-funcionales está catalizada a través de compuestos de cianuro multimetálico, también denominados catalizadores DMC, como catalizadores. Los catalizadores de DMC son conocidos generalmente. Como catalizador de DMC se emplea de modo especialmente preferente hexacianocobaltato de cinc. Los alcoholes de poliéter obtenidos de este modo se denominan a continuación también polioles DMC.

25 Mediante el empleo de catalizadores de DMC se pueden obtener alcoholes de poliéter con una funcionalidad que corresponde a la del iniciador empleado. Además se distinguen por un contenido reducido de componentes insaturados frente a alcoholes de poliéter catalizados en medio básico. Otra ventaja en el caso de empleo de catalizadores de DMC es un rendimiento espacio-tiempo más elevado en la obtención de alcoholes de poliéter en comparación con catalizadores básicos. Alcoholes de poliéter de DMC son más económicos que alcoholes de poliéter de KOH comparables, debido a tiempos de carga más cortos y a un proceso de obtención exento de elaboración.

30 El catalizador de DMC se puede eliminar de los polioles tras la obtención. No obstante, es habitual dejar el mismo en el producto.

35 Sorprendentemente, ahora se descubrió que mediante empleo de polioles de DMC en el mismo proceso de obtención se obtienen prepolímeros con al menos las mismas propiedades, un contenido más reducido en isocianato monómero libre y una viscosidad más reducida en comparación con alcoholes de poliéter de KOH análogos.

40 Los polioles de DMC, como se ha descrito, se obtienen mediante adición de óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras H-funcionales, en especial alcoholes. Como óxido de alquileo se emplea en especial óxido de propileno, en especial en mezcla con óxido de etileno. Como iniciador se emplean en especial alcoholes di- y/o trifuncionales, preferentemente etilenglicol y/o glicerina. Son especialmente apropiados polioles de DMC con un peso molecular medio entre 1000 y 6000 g/mol, y una funcionalidad de OH media de 2 a 10, preferentemente 2,5 a 10,0, de modo especialmente preferente 2,5 a 5,0.

Según la invención se hacen reaccionar los polioles de DMC con diisocianatos asimétricos.

45 Del mismo modo son preferentes alcoholes de poliéster con un peso molecular medio entre 1000 y 5000 g/mol, una funcionalidad de OH media de 2 a 3. Son especialmente preferentes alcoholes de poliéster a base de ácido adípico. La obtención de los prepolímeros se efectúa, como se ha expuesto, mediante reacción de poliisocianatos con los compuestos con más de dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

50 Como catalizadores, que aceleran en especial la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos y los grupos hidroxilo de los polialcoholes en la obtención de los prepolímeros, según el estado de la técnica se pueden emplear aminas fuertemente básicas conocidas y habituales, así como compuestos organometálicos, como titanatos, compuestos de hierro, como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo sales de estaño (II) o sales de dialquilestaño (IV), o mezclas con al menos dos de los citados catalizadores, así como combinaciones de acción sinérgica de aminas fuertemente básicas y compuestos organometálicos. Son ejemplos

5 preferentes de estos compuestos trietilendiamina, N,N,N',N''-pentametildietilentriamina, tetrametiliminobis-propilamina, 2,2'-dimorfolinodietiléter, bis(dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, dimetilaminociclohexano, N,N-dimetilbencilamina, 4-metilmorfolina, 1,4-diamino-biciclo-(2,2,2)-octano, o compuestos organometálicos, como por ejemplo dibutilestano dilaurato, octoato de estaño (II), 2-etilhexanoato de estaño (II), octoato de cobalto, naftenato de cobalto, acetilacetato de hierro (III), así como cualquier mezcla constituida por al menos dos de los citados compuestos. Los catalizadores se pueden emplear en cantidades habituales, a modo de ejemplo un 0,002 a un 5 % en peso, referido a los polialcoholes. En una forma especial de ejecución del procedimiento según la invención, los catalizadores se pueden bloquear antes de la eliminación de diisocianatos monómeros, que se efectúa preferentemente por medio de destilación, para evitar una redispersión de prepolímeros. En este caso se puede prescindir de una catálisis mediante derivados de ácido carboxílico, en especial amidas de ácido carboxílico.

10 La reacción de poliisocianatos con los compuestos con más de dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se puede efectuar continua o discontinuamente en reactores habituales, a modo de ejemplo reactores tubulares o de caldera de agitación conocidos, en caso dado en presencia de disolventes inertes, es decir, compuestos no reactivos frente a los isocianatos y compuestos XH-funcionales.

15 Para obtener prepolímeros de NCO de funcionalidad más elevada se trabaja con una proporción de grupos NCO respecto a átomos de hidrógeno reactivos con grupos NCO de más de 1, es decir, con un exceso de poliisocianato. En este caso, la proporción molar NCO : XH se sitúa generalmente en el intervalo entre 1 : 1 y 7 : 1, preferentemente entre 1 : 1 y 4 : 1, y de modo especialmente preferente entre 1 : 1 y 3 : 1.

20 En una forma preferente de ejecución de la invención se hacen reaccionar diisocianatos con compuestos con más de dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

En otra forma de ejecución de la invención se pueden hacer reaccionar prepolímeros con más de dos grupos NCO reactivos también mediante reacción de poliisocianatos modificados o polímeros, que poseen en si mismos ya una funcionalidad de NCO mayor que 2, con compuestos con al menos 2 grupos reactivos con isocianato, es decir, a modo de ejemplo también con polioles puramente difuncionales.

25 Los prepolímeros de NCO pobres en monómeros obtenidos, con un contenido en monómeros menor que un 10 % en peso, preferentemente menor que un 2 % en peso, preferentemente menor que un 1 % en peso, de modo especialmente preferente menor que un 0,2 % en peso, y en especial menor que un 0,1 % en peso, referido al peso del prepolímero, tienen preferentemente un contenido en NCO de un 0,5 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 10 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 1 a un 3 % en peso.

30 Ya que, como se ha indicado inicialmente, la fracción de diisocianatos monómeros en el prepolímero debe ser reducida, el diisocianato no transformado se debe eliminar del prepolímero, en caso dado, tras la reacción. Esto se puede efectuar por la vía habitual, a modo de ejemplo mediante destilación, preferentemente destilación en capa fina, o de modo especialmente preferente mediante empleo de al menos un evaporador de vía corta, como se describe, a modo de ejemplo, en la WO 03/46040.

35 La eliminación de diisocianato monómero se puede efectuar, además de mediante evaporación en capa fina y/o vía corta, también mediante evaporación molecular por gravedad de vía corta, descrita en Chemie Technik nº 11/2003, número 32, páginas 36,37, y/u otros procedimientos de purificación, como extracción o destilación de agente de arrastre, y/o mediante combinación de estos procedimientos.

40 En una forma especial de ejecución de la invención se obtienen prepolímeros de NCO reactivos de funcionalidad elevada, pobres en hidrógeno, sin paso de elaboración adicional, en el que se elimina el diisocianato excedente, como se ha expuesto. En este caso, la proporción molar de grupos NCO respecto a los átomos de hidrógeno reactivos con grupos NCO se sitúa preferentemente en el intervalo de 1 : 1 a 3 : 1, de modo especialmente preferente 1 : 1 a 2 : 1. En esta forma de ejecución se emplean de modo especialmente preferente compuestos con dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato, con un peso molecular de 3000 g/mol a 5500 g/mol, con una proporción molar de grupos NCO respecto a los átomos de hidrógeno reactivos con grupos NCO mayor o igual a 2. En esta forma de ejecución se emplean como diisocianatos preferentemente diisocianatos asimétricos. Mediante la ausencia de un paso de elaboración adicional, esta variante de procedimiento es más económica, y se obtienen prepolímeros de NCO pobres en monómeros, con viscosidad elaborable.

50 Se entiende por diisocianatos asimétricos aquellos cuyos grupos isocianato presentan una reactividad diferente. Como diisocianatos asimétricos se emplean preferentemente 2,4-TDI, 2,4'-MDI y/o diisocianato de isoforona (IPDI). Es especialmente preferente 2,4'-MDI. Los diisocianatos asimétricos se pueden emplear también en mezcla con diisocianatos simétricos o, de modo menos preferente, con isocianatos polímeros, siendo la fracción de diisocianatos asimétricos en mezcla mayor que un 30 % en peso, preferentemente mayor que un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente mayor que un 90 % en peso.

Los prepolímeros pobres en diisocianato obtenidos según la invención se distinguen generalmente por una funcionalidad de NCO media $F_n > 2$, en especial de $F_n = 2-4$, y en especial de $F_n = 2,5-3,2$.

5 Los prepolímeros pobres en diisocianato obtenidos según la invención se distinguen por un contenido en monómero residual menor que un 10 % en peso, preferentemente menor que un 2 % en peso, preferentemente menor que un 1 % en peso, de modo especialmente preferente menor que un 0,2 % en peso, y en especial menor que un 0,1 % en peso, referido al peso del prepolímero.

Conforme al procedimiento según la invención, se pueden obtener poliisocianatos a base de TDI sin caracterización respecto a la acción cancerígena y, en el caso de una posible entrada de una nueva clasificación de MDI como cancerígenos de categoría 3, de MDI.

10 Los prepolímeros según la invención se distinguen por un contenido en estructuras AB_n perfectas (A: compuesto con n átomos de hidrógeno reactivos; B: diisocianato) de hasta un 80 % de superficie, preferentemente de hasta un 70 % de superficie. Los % de superficie se pueden determinar por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC).

15 El grado de perfección de la estructura AB_n , como se ha expuesto anteriormente, es tanto más reducido cuanto menor es la proporción NCO : XH seleccionada para una síntesis de polímero dada. Un contenido más reducido en estructuras AB_n , y con ello un exceso de isocianato más reducido, es ventajoso en tanto para la obtención de prepolímeros pobres en diisocianato se debe separar menos diisocianato. Si esta separación se efectúa, a modo de ejemplo, mediante destilación, el tiempo de destilación, que es en primera aproximación proporcional a la cantidad de diisocianato a separar, se acorta con excesos de isocianato más reducidos. El proceso de obtención total de prepolímeros pobres en diisocianato es además más efectivo, y con ello más económico, en el caso de excesos de diisocianato más reducidos, ya que el rendimiento de producto aumenta en el prepolímero pobre en diisocianato.

20 Una menor perfección de la estructura AB_n está vinculada a un grado de polimerización más elevado, y con ello a una distribución de peso molecular más ancha. Para el número predominante de aplicaciones de prepolímeros pobres en monómeros en productos de poliuretano no están en primer plano las ventajas estructurales, ni las mejoras de propiedades mecánicas, en especial elásticas, de tales estructuras AB_n perfectas, sino el acceso económico a tales productos, que está motivado casi siempre por la clasificación toxicológica de diisocianato monómero. Además, estas ventajas mecánicas del producto de poliuretano final, que se atribuyen, para el empleo de estructuras AB_n definidas, originalmente a una separación mejorada de la fase blanda y la fase dura morfológica, están limitadas sobre todo a estructuras AB_2 lineales, mientras que los prepolímeros de NCO de funcionalidad más elevada pobres en diisocianato según la invención se reivindican con $F_n > 2$.

30 Un grado de polimerización más elevado del prepolímero pobre en diisocianato, como resulta de excesos de diisocianato más reducidos en la síntesis de prepolímero con separación subsiguiente de diisocianato monómero, está vinculado a una viscosidad de producto más elevada en las mismas condiciones de obtención, por regla general por motivos estructurales. Si la separación de diisocianato monómero se efectúa por destilación, en el caso de excesos de diisocianato más reducidos se realizan rendimientos de evaporador más elevados, lo que conduce como tendencia a una carga de producto térmica más reducido, y con ella a viscosidades de producto más reducidas. Un grado de polimerización elevado conduce de hecho únicamente a un aumento de viscosidad moderado en el caso de prepolímeros de NCO pobres en diisocianato reivindicados según la invención, que no ocasiona un gasto añadido en la elaboración subsiguiente.

40 El contenido en NCO de los prepolímeros de isocianato reactivos según la invención asciende, como se ha descrito, a un 0,5 hasta un 20 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 10 % en peso, y de modo especialmente preferente un 1 a un 3 % en peso, en especial un 1 a un 2,3 % en peso. La viscosidad de los prepolímeros de isocianato reactivos según la invención asciende, medida según Brookfield (ISO 255) a 50°C a 100 mPa.s hasta 10^7 mPa.s, preferentemente 1000 a 50000 mPa.s

45 Los prepolímeros que contienen grupos isocianato y grupos uretano según la invención se emplean habitualmente para la obtención de poliuretanos. A tal efecto se hacen reaccionar los prepolímeros que contienen grupos isocianato y grupos uretano con compuestos que pueden reaccionar con grupos isocianato. En el caso de compuestos que pueden reaccionar con grupos isocianato se trata, a modo de ejemplo, de agua, alcoholes, aminas o compuestos con grupos mercapto. Los poliuretanos pueden ser espumas, en especial espumas de montaje, espumas de poliuretano de un componente y de 2 componentes, revestimientos, pegamentos, en especial pegamentos por fusión, como por ejemplo adhesivos térmicos, pegamentos de envasado o pinturas, termoplásticos, así como elastómeros compactos o celulares.

55 Los prepolímeros según la invención se pueden emplear preferentemente también para la obtención de pegamentos y sustancias de sellado, o bien masas para juntas y masas de colada, espumas de poliuretano de un componente y de 2 componentes. En el caso de aplicación como sustancia de sellado o pegamento, el endurecimiento para dar el poliuretano acabado se efectúa mediante acción de humedad en el más sencillo de los casos.

La invención se explicará más detalladamente en los siguientes ejemplos de ejecución.

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo): prepolímeros de MDI difuncionales pobres en MMDI

5 Para la obtención de prepolímeros de referencia difuncionales pobres en MMDI se añadió 1 mol de un polipropilenglicol, obtenido con KOH como catalizador con una funcionalidad de OH de $F_n = 2$ y con pesos moleculares M_w entre 450 (PPG450) y 4000 g/mol (PPG4000), gota a gota y bajo agitación, a un exceso 7 molar de diisocianato de difenilmetano (isómero 4,4'), que estaba dispuesto en un reactor de laboratorio a 60°C, y se hizo reaccionar. Tras adición completa se mantuvo la mezcla de reacción tres horas a 60°C.

10 En un evaporador de vía corta se eliminó el diisocianato de difenilmetano excedente, y se obtuvo productos pobres en MMDI con un contenido residual de diisocianato libre menor que un 0,1 % en peso, y valores de NCO entre un 8,7 % en peso (PPG450) y un 1,8 % en peso (PPG4000). Las correspondientes viscosidades dinámicas a 50°C están representadas en la figura 1.

Ejemplo 2 (comparativo): prepolímeros de MDI difuncionales pobres en MMDI sin paso de elaboración adicional

15 Para la obtención de un prepolímero de NCO difuncional pobre en MMDI sin paso de elaboración por destilación adicional se añadió 1 mol de un polipropilenglicol, obtenido con KOH como catalizador con una funcionalidad de OH de $F_n = 2$ y con un peso molecular medio de $M_w = 880$ g/mol, gota a gota y bajo agitación, a un exceso 1,5 molar de diisocianato de difenilmetano (isómero 2,4'), que estaba dispuesto en un reactor de laboratorio a 60°C, y se hizo reaccionar. Al componente de polioli se añadieron 100 ppm de catalizador de Sn (IV) DBTL. Tras adición completa se
20 mantuvo la mezcla de reacción 22 horas a 60°C.

Se obtuvo un prepolímero de NCO pobre en MMDI con un contenido residual en diisocianato libre de aproximadamente 830 ppm, un contenido en NCO de un 5,0 % en peso, y una viscosidad dinámica a 50°C de 17600 mPas.

Ejemplo 3 (comparativo): prepolímeros de MDI pobres en MMDI de funcionalidad más elevada

25 3.1 Obtención de prepolímero de NCO con exceso de MMDI

En una instalación constituida por un matraz de vidrio de cuatro bocas de 1 l, con termómetro, refrigerante de reflujo, embudo de dosificación y agitador con motor de agitación, se dispusieron bajo condiciones inertes 875 g de 4,4'-MDI y un 0,02 % de bis-cloroformiato de dietilenglicol, calculado sobre la carga total. Tras ajuste de la temperatura de
30 reacción de 60°C se añadieron con dosificación 0,5 moles de un alcohol de poliéter iniciado con glicerina, catalizado con KOH, de modo que la temperatura de reacción se mantuvo $\pm 10 \geq 70^\circ\text{C}$. Después se agitó de modo subsiguiente 1 hora a 70°C. El prepolímero de NCO obtenido se elaboró adicionalmente en el paso de procedimiento 2 descrito a continuación.

3.2 Eliminación por destilación de MDI monómero

35 El prepolímero de NCO obtenido descrito como se describe en el ejemplo 3.1 se desmonomerizó discontinuamente en dos etapas de evaporador en una instalación de evaporador de vía corta de laboratorio de una etapa. Los correspondientes parámetros de evaporación se reúnen en la tabla 1.

Tabla 1: parámetros de evaporación ejemplares para la obtención de prepolímeros de NCO pobres en MMDI en una instalación de evaporador de vía corta de laboratorio de una etapa

	1. Etapa de evaporador	2. Etapa de evaporador
Alimentación	~ 0,3 l/h	~ 0,3 l/h
Temperatura de aceite de evaporador	~ 175°C	~ 170°C
Presión	- 0,4 mbar	~ 0,05 mbar

Se obtuvo prepolímeros de NCO pobres en MMDI ([MMDI] < 0,1 % en peso) con viscosidades elaborables. La viscosidad tiende a disminuir con peso molecular M_w creciente del alcohol de poliéter que sirve como base. En la tabla 2 se encuentran magnitudes características de prepolímeros de 4,4'-MDI pobres en MMDI a base de alcoholes de poliéter con funcionalidad de OH elevada $F_n = 2,7-3$.

- 5 Tabla 2: contenido en NCO, viscosidades dinámicas y contenido en MMDI residual de prepolímeros de NCO pobres en MMDI a base de alcoholes de poliéter de funcionalidad de OH elevada ($F_n = 2,7 - 3$), y diferente peso molecular.

Alcohol de poliéter iniciado con glicerina catalizado con KOH		Contenido en NCO [% en peso]	Viscosidad dinámica (25°C) [mPa.s]	Viscosidad dinámica (50°C) [mPa.s]	Contenido residual en MMDI [ppm]
1	Lupranol®2090 (BASF) $F_n: 2,7$ $M_w: 5380$ g/mol	2,0	17100	3280	70
2	Lupranol®2095 (BASF) $F_n: 2,7$ $M_w: 4350$ g/mol	2,1	12580	3050	70
3	Lupranol®2047 (BASF) $F_n: 2,7$ $M_w: 3540$ g/mol	2,4	14650	5220	70
4	Lupranol®2032 (BASF) $F_n: 2,7$ $M_w: 2780$ g/mol	3,1	16170	4330	70
5	Lupranvl®VP9272 (BASF) $F_n: 3$ $M_w: 1050$ g/mol	6,0	No medida	46240	470

- 10 La determinación de las magnitudes características indicadas en la tabla 2 se efectuó según las siguientes normas: EN ISO 11909 (contenido en grupos NCO terminales libres); EN ISO 3219 (viscosidad dinámica); DIN 55672 (determinación del contenido en monómero residual de MMDI mediante análisis por GPC).

También con un grado de polimerización creciente del prepolímero 4,4'-MDI-Lupranol 2095 pobre en monómeros, como resulta mediante reducción del exceso de 4,4'-MDI en la síntesis de prepolímero de 7 : 1 a 3 : 1 con subsiguiente separación de diisocianato monómero, se obtienen productos con propiedades de elaboración comparables (tabla 3).

- 15 Tabla 3: contenido en NCO, viscosidad dinámica y contenido en monómeros residual del prepolímero 4,4'-MDI-Lupranol 2095 pobre en monómeros ([MMDI] < 0,1 %) en dependencia del grado de polimerización

NCO:XH	7 : 1	5 : 1	4 : 1	3 : 1
NCO [% en peso]	2,2	2,1	2,1	2,0
Viscosidad a 50°C [mPa.s]	2310	2550	3730	5250
MMDI [ppm]	750	400	510	370

Las viscosidades de prepolímeros de NCO de funcionalidad más elevada son apenas ligeramente superiores frente a prepolímeros de NCO difuncionales (véase ejemplo 1) basados en alcoholes de poliéter con peso molecular comparable

Ejemplo 4 (comparativo): prepolímeros de MDI pobres en MMDI de funcionalidad más elevada sin paso de elaboración adicional

Para la obtención de prepolímeros de NCO pobres en MMDI, de funcionalidad elevada, sin paso de elaboración adicional, se añadió 1 mol de alcohol de poliéter catalizado con KOH Lupranol®2095, con una funcionalidad de OH de $F_n = 2,7$ y con un peso molecular de $M_w = 4350$ g/mol gota a gota y bajo agitación, a un exceso molar de diisocianato de difenilmetano (isómero 2,4'), que estaba dispuesto en un reactor de laboratorio a 60°C, y se hace reaccionar. Al componente de polioli se añadieron 100 ppm de catalizador de Sn (IV) DBTL. Tras adición completa se mantuvo la mezcla de reacción 22 horas a 60°C.

Se obtuvo prepolímeros de NCO pobres en MMDI, situándose el contenido en MMDI residual para una proporción NCO : XH por encima de 2, por debajo de un 1 % en peso, en especial por debajo de un 0,2 % en peso, y además especialmente por debajo de un 0,1 % en peso. En la tabla 3 se indican magnitudes características de tales prepolímeros de 2,4'-MDI pobres en MMDI. Un prepolímero de 4,4'-MDI/Lupranol®2095 obtenido de manera ejemplar con un exceso molar de NCO : XH de 2,45 : 1, posee una viscosidad tan elevada que ya no se da una elaboración subsiguiente.

Tabla 4: contenido en NCO, viscosidad dinámica y contenido en MMDI residual de prepolímeros de 2,4'-MDI/Lupranol®2095 pobres en MMDI, de funcionalidad elevada ($F_n \sim 2,7$), que se sintetizaron sin paso de elaboración adicional con diversas proporciones NCO : XH.

Síntesis de prepolímero : proporción NCO : XH	Contenido en NCO [% en peso]	Viscosidad dinámica (50°C) [mPa.s]	Contenido en MMDI residual [ppm]
2,7 : 1	2,0	3250	6057
2,45 : 1	1,6	6770	1919
2,2 : 1	1,2	7410	1888
2,05 : 1	1,0	57745	70

Ejemplo 5 (según la invención): prepolímeros de MDI de funcionalidad elevada pobres en monómeros bajo empleo de un polioli de DMC

Para la obtención de un prepolímero de MDI pobre en monómeros se añadió 1 mol de un DMC-alcohol de poliéter (M_w : 3000 g/mol; F_n : 2,75) gota a gota y bajo agitación a 1,8 moles de diisocianato de difenilmetano (isómero 2,4'), que estaba dispuesto en un reactor de laboratorio a 50°C bajo condiciones inertes (nitrógeno), junto con un 0,01 % en peso de dilaurato de dibutilestaño, y se hizo reaccionar. Tras adición completa se mantuvo la mezcla de reacción 1 hora a 50°C.

Se obtuvo un prepolímero de MDI de funcionalidad elevada, pobre en monómeros, que contenía 500 ppm menos de MMDI frente al producto de poliadición con el KOH-alcohol de poliéter análogo, y tenía una viscosidad más reducida en 4000 mPa.s (medida a 50°C) (tabla 5).

En el ensayo comparativo correspondiente se procedió del mismo modo, pero se empleó un alcohol de poliéter catalizado por medio de KOH (M_w : 3000 g/mol; F_n : 2,52).

Tabla 5: comparación de alcohol de DMC-poliéter y KOH-alcohol de poliéter a través del contenido en NCO, viscosidad dinámica y contenido en MMDI residual de los prepolímeros de 2,4'-MDI pobres en MMDI obtenidos con funcionalidad elevada

Prepolímero de MDI de funcionalidad elevada pobre en monómeros a base de	DMC-alcohol de poliéter	KOH-alcohol de poliéter
NCO	1,4 % en peso	1,4 % en peso
Viscosidad dinámica a 50°C	5580 mPa.s	9822 mPa.s
MMDI	501 ppm	1093 ppm

5 **Ejemplo 6 (según la invención): obtención de prepolímeros de 2,4'-MDI pobres en monómeros difuncionales**

Se dispusieron 182,9 g de Lupranat MCI (BASF; 2,4'-MDI) y 0,1 g de bis-cloroformiato de dietilenglicol (DIBIS) en un matraz de cuatro bocas de 1 l, y se temperaron bajo condiciones inertes y agitación a 50°C. A continuación se añadió con dosificación una mezcla constituida por 817,1 g de alcohol de poliéter con un peso molecular de 2000 g/mol, y 75 mg de Tegokat 221 (Th. Goldschmidt AG; dineodecanoato de dibutilestano) en el intervalo de 30 minutos. Tras una reacción subsiguiente de 3 h a 50°C, con un DMC-alcohol de poliéter (MG: 2000 g/mol) se obtuvo un prepolímero de NCO pobre en monómeros con un contenido en NCO de un 2,4 % en peso, una viscosidad de 1980 mPa.s a 50°C, y un contenido en MDI en el monómero residual de 187 ppm. El prepolímero de NCO comparable, que se obtuvo con un KOH-alcohol de poliéter análogo con MG 2000 g/mol (BASF; Lupranol® 1000), tenía un contenido en NCO de un 2,6 % en peso, una viscosidad de 944 mPa.s a 50°C, y un contenido en MDI en el monómero residual de 1586. Este último era 8 veces más elevado que en el caso del prepolímero de NCO comparable a base del tipo de DMC análogo.

En el ensayo de almacenaje a 60°C durante 3 semanas, el prepolímero de NCO a base de DMC-alcohol de poliéter tenía un comportamiento claramente más estable en comparación con el tipo de KHO análogo (tabla 6).

20 Tabla 6: estabilidad del prepolímero de 2,4'-MDI a base de DMC-alcohol de poliéter en comparación con KOH-alcohol de poliéter según el anterior ejemplo de obtención a 60°C:

Alcohol de poliéter Mw: 2000 g/mol	Catálisis de KOH			
	Contenido en NCO [% en peso]	Viscosidad a 50°C [mPa.s]	Contenido en NCO [% en peso]	Viscosidad a 50°C [mPa.s]
Fresco	2,6	944	2,4	1980
1 semana	1,8	5070	1,9	
2 semanas	1,8	5720	2,1	4470
3 semanas	1,7	6530	2,0	4910

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de prepolímeros que contienen grupos isocianato con un contenido en isocianatos monómeros menor que un 10 % en peso, referido al peso del prepolímero, mediante reacción de a) poliisocianatos con b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, en un exceso de poliisocianato entre 1 : 1 y 7 : 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo sin catalizador, o en presencia de aminas terciarias o compuestos organometálicos como catalizadores, y porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se emplean b) alcoholes de poliéter, que se obtuvieron mediante adición de óxidos de alquileo a iniciadores H-funcionales bajo empleo de catalizadores de DMC, y porque se emplean poliisocianatos asimétricos como poliisocianato a).
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) se emplean aquellos con una funcionalidad en el intervalo entre 2 y 10.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) se emplean aquellos con una funcionalidad en el intervalo entre 2,1 y 4.
- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) se emplean aquellos con una funcionalidad en el intervalo entre 2,5 y 3,2.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) se emplean alcoholes polivalentes, alcoholes de poliéter y/o alcoholes de poliéster, o mezclas de los mismos.
- 20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) se emplean aquellos con un peso molecular Mn entre 60 y 10000 g/mol.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos con más de dos grupos isocianato en la molécula a) se emplean aquellos con homólogos de MDI al menos de tres núcleos.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos con más de dos grupos isocianato en la molécula a) se emplean poliisocianatos con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona, uretonimina y/o carbodiimida.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los prepolímeros que contienen grupos isocianato presentan un contenido en NCO de un 0,5 a un 20 % en peso.
- 30 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los prepolímeros que contienen grupos isocianato presentan un contenido en NCO de un 0,5 a un 10 % en peso.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los prepolímeros que contienen grupos isocianato presentan un contenido en NCO de un 1 a un 3 % en peso.
- 35 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque tras la reacción de poliisocianatos a) con los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) se separan los poliisocianatos no transformados.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la separación de poliisocianatos no transformados se efectúa mediante destilación.
- 40 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque tras la reacción de poliisocianatos a) con los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) no se efectúa una separación de poliisocianatos no transformados.
- 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque los prepolímeros que contienen grupos isocianato se obtienen mediante reacción de poliisocianatos a) con compuestos con más de dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en la molécula, con un peso molecular de 3000 a 5500 g/mol, en una proporción de grupos NCO con los átomos de hidrógeno reactivos con grupos NCO mayor o igual a 2.
- 45 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque los prepolímeros que contienen grupos isocianato presentan un contenido en monómeros residual menor que un 0,1 % en peso, referido al peso del prepolímero.

Figura 1:

