

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 814 549**

51 Int. Cl.:

**C09D 175/06** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**C08G 18/02** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C08G 18/18** (2006.01)  
**C07C 265/12** (2006.01)  
**C07D 251/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2017 PCT/EP2017/076609**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2018 WO18077696**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2017 E 17784967 (6)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3532555**

54 Título: **Poliisocianatos de baja viscosidad basados en TDI con grupos isocianurato**

30 Prioridad:

**26.10.2016 WO PCT/CN2016/103357**

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

**29.03.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**IRLE, CHRISTOPH;  
GROTH, STEFAN;  
WU, RUIWEN;  
MIDOLO, ANTONIO;  
MALEIKA, ROBERT;  
LI, HONGCHAO y  
LUI, HAO**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 814 549 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

Poliisocianatos de baja viscosidad basados en TDI con grupos isocianurato

La presente invención se refiere a un poliisocianato que se basa en 2,4-diisocianato de tolileno, 2,6-diisocianato de tolileno o una mezcla de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolileno y tiene grupos isocianurato. La invención se refiere  
5 adicionalmente a un procedimiento para preparar las mezclas de poliisocianato que contienen el poliisocianato y su uso en recubrimientos superficiales y adhesivos. Asimismo, la presente invención se refiere a un procedimiento para recubrir o unir adhesivamente un sustrato y los sistemas de materiales compuestos que se pueden obtener mediante este procedimiento.

Los isocianuratos de TDI se preparan por ciclotrimerización usando diversos catalizadores. Los productos de reacción  
10 de este tipo se conocen desde hace mucho tiempo y se describen, por ejemplo, en los documentos DE 951168 B, DE 1013869 A, US6936678 B2, DE 19523657 A1, US 4255569 A, EP 2174967 B1 y CN 105001701.

Durante mucho tiempo se ha deseado preparar los isocianuratos conocidos de TDI en primer lugar con una baja viscosidad y en segundo lugar con una alta funcionalidad.

Se desea una baja viscosidad, por ejemplo, para mejorar el comportamiento de aplicación de los recubrimientos  
15 superficiales y adhesivos. Además, el uso de poliisocianatos de baja viscosidad como reticulantes de recubrimientos superficiales y adhesivos permite reducir el contenido de disolventes de la formulación. Esto significa que las emisiones de compuestos orgánicos volátiles de tales formulaciones pueden reducirse sin tener un efecto adverso sobre la usabilidad.

Asimismo, es deseable cuando se usan tales poliisocianatos como reticulantes en recubrimientos superficiales y  
20 adhesivos que los poliisocianatos tengan un alto contenido de grupos isocianato. Esto aumenta aún más la sostenibilidad en el sentido de un bajo contenido de disolventes orgánicos y una rápida reticulación, es decir, una alta eficiencia del procedimiento.

Además, es deseable que los isocianuratos de TDI tengan un bajo contenido de diisocianato libre. Debido a los riesgos  
25 toxicológicos sobre el TDI monomérico, esta es una condición importante para la usabilidad universal en recubrimientos superficiales y adhesivos aplicados industrialmente.

La reacción de TDI para formar el poliisocianurato da, como se sabe, por ejemplo, a partir de los documentos DE  
951168 B y DE 1013869 A, resinas de muy alta viscosidad, lo que dificulta el procesamiento o hace que sea necesario usar grandes cantidades de disolventes orgánicos. Además, los poliisocianatos de TDI tienen una alta tendencia a cristalizar y solo son escasamente solubles en disolventes orgánicos.

Debido a la alta viscosidad, incluso a altas temperaturas, no es posible, de acuerdo con la técnica anterior, liberar tales  
30 resinas de TDI monomérico fácilmente mediante destilación. Los documentos US 4255569 A, EP 2174967 B1 y CN 105001701 describen varias formas de llevar a cabo un tratamiento por destilación para reducir el contenido de TDI monomérico mediante modificación química o la adición de auxiliares de destilación. Dado que dichos aditivos reducen el contenido de grupos funcionales (calculado como proporción en peso de grupos isocianato (grupos NCO) en función del peso total de la composición), esto no es deseable en principio.

La realización de la reacción de TDI para formar el poliisocianurato en solución orgánica también se ha descrito y  
40 conocido durante algún tiempo, como se ha descrito, por ejemplo, en los documentos US 6936678 B2, DE 19523657 A1. Sin embargo, las resinas obtenidas de esta manera están presentes en una solución muy diluida y, por lo tanto, producen altas emisiones de disolventes orgánicos durante y después de la aplicación como recubrimiento superficial o adhesivo.

A partir de este estado de la técnica, era un objeto de la presente invención aliviar al menos una, preferentemente más  
45 de una, de las desventajas mencionadas de la técnica anterior. En particular, fue un objeto de la presente invención proporcionar poliisocianatos que se basan en TDI y tienen grupos isocianurato y que tienen un alto contenido de grupos isocianato libres y al mismo tiempo un bajo contenido de diisocianatos monoméricos y tienen una baja viscosidad en forma disuelta, permitiendo un alto contenido de sólidos y asegurando tiempos de secado cortos.

Este objeto se logra mediante un poliisocianato que se basa en 2,4-diisocianato de tolileno, 2,6-diisocianato de tolileno  
o una mezcla de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolileno y tiene grupos isocianurato, en el que el poliisocianato tiene

a) un peso molecular promedio en peso de  $\geq 350$  a  $\leq 800$  g/mol, determinado mediante cromatografía de  
50 permeación en gel usando un patrón de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente de acuerdo con DIN 55672-1:2016-03,

b) una polidispersidad  $D$  de  $> 1$  a  $\leq 1,5$ , en que la polidispersidad  $D$  es la relación de peso molecular promedio en  
peso y promedio en número del poliisocianato y el peso molecular promedio en peso y promedio en número se determina en cada caso mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente de acuerdo con DIN 55672-1:2016-03, y

c) un contenido de diisocianato de tolileno monomérico de  $\leq 1$  % en peso, basado en el peso total del poliisocianato.

El poliisocianato de la invención puede lograr un mayor contenido de grupos isocianato en comparación con la técnica anterior. Además, este poliisocianato hace posible una baja viscosidad en soluciones, de modo que se pueda obtener un mayor contenido de sólidos y, además, la emisión de disolventes orgánicos volátiles pueda reducirse aún más.

5 Para los fines de la presente invención, los términos diisocianato de tolileno se usan como términos colectivos para los isómeros 2,4-diisocianato de tolileno, 2,6-diisocianato de tolileno y cualquier mezcla de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolileno.

10 Para los fines de la presente invención, el poliisocianato de acuerdo con la invención contiene oligómeros y polímeros, que se basan en 2,4-diisocianato de tolileno, 2,6-diisocianato de tolileno o una mezcla de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolileno y tienen grupos isocianurato, y pueden comprender  $\leq 1$  % en peso, basado en el peso total del poliisocianato, de diisocianato de tolileno monomérico o, en caso de que los compuestos mencionados a continuación que tienen grupos isocianato se usen concomitantemente, pueden comprender una cantidad total de cualesquiera monoisocianatos, diisocianatos y triisocianatos monoméricos residuales de  $\leq 1$  % en peso, basado en el peso total del poliisocianato.

15 Para los fines de la presente invención, la expresión "basado en 2,4-diisocianato de tolileno, 2,6-diisocianato de tolileno o una mezcla de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolileno" significa que estos diisocianatos y sus mezclas constituyen  $\geq 60$  % en peso, preferentemente  $\geq 90$  % en peso, particular y preferentemente  $\geq 95$  % en peso y muy particular y preferentemente 100 % en peso, del total de los compuestos que se usan que llevan grupos isocianato.

20 El balance al 100 % en peso puede consistir en cualquier otro compuesto que tiene grupos isocianato, por ejemplo, monoisocianatos que tienen grupos isocianato unidos alifáticamente, cicloalifáticamente, aralifáticamente o aromáticamente, por ejemplo, isocianato de estearilo, isocianato de naftilo, diisocianatos que tienen grupos isocianato unidos alifáticamente, cicloalifáticamente, aralifáticamente y/o aromáticamente, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano (I MCI), bis(isocianatometil)norbornano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano y homólogos superiores, 1,5-diisocianatonaftaleno, diisocianato de dipropilenglicol, triisocianatos y/o isocianatos de mayor funcionalidad tales como 1,8-diisocianato de 4-isocianatometiloctano (triisocianato de nonano), 1,6,11-triisocianato de undecano o cualquier mezcla de tales compuestos de isocianato y compuestos de isocianato modificado que se derivan de los diisocianatos y triisocianatos anteriormente mencionados y se preparan mediante reacciones de oligomerización, por ejemplo, trimerización. Los compuestos preferidos que tienen grupos isocianato son para los presentes fines 1,5-diisocianatopentano (PDI) y/o 1,6-diisocianatohexano (HDI) y/o compuestos de isocianato modificado que se derivan de los diisocianatos mencionados anteriormente como preferidos y se preparan mediante reacciones de oligomerización, por ejemplo, trimerización. Si se usan concomitantemente los compuestos anteriormente mencionados que tienen grupos isocianato y que son diferentes de TDI, la cantidad total de cualesquiera monoisocianatos, diisocianatos y triisocianatos monoméricos aún presentes es  $\leq 1$  % en peso, basado en el peso total del poliisocianato de la invención.

40 Los pesos moleculares promedio en número  $M_n$  mencionados en el presente documento y los pesos moleculares promedio en peso  $M_w$  mencionados en el presente documento se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando un patrón de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente de acuerdo con DIN 55672-1:2016-03.

Para los fines de la presente invención, las referencias a "que comprende/n", "que contiene/n", etc., preferentemente significa "que consiste/n esencialmente en" y muy particular y preferentemente "que consiste/n en".

45 En una primera realización preferida, el peso molecular promedio en peso es de  $\geq 500$  a  $\leq 750$  g/mol. La proporción de compuestos formados por tres unidades de monómero conectadas a través de un grupo isocianurato se incrementa aún más, lo que conduce a un mayor contenido de grupos isocianato en el poliisocianato de la invención. Esto proporciona la ventaja adicional de que el poliisocianato es un reticulante aún más eficiente. Una proporción muy alta en peso de grupos funcionales por molécula conduce a una reticulación más rápida cuando el compuesto se usa como reticulante.

En una realización preferida adicional, la polidispersidad  $D$  es de  $\geq 1,0005$  a  $\leq 1,3$  y preferentemente de  $\geq 1,005$  a  $\leq 1,15$ . Esto proporciona la ventaja adicional de que el poliisocianato tiene una viscosidad particularmente baja pero permite una velocidad de reticulación sorprendentemente alta.

55 En una realización preferida adicional, el contenido de diisocianato de tolileno monomérico es  $\leq 0,5$  % en peso, preferentemente  $\leq 0,3$  % en peso y particular y preferentemente  $\leq 0,2$  % en peso, basado en el peso total del poliisocianato. Esto proporciona la ventaja adicional de que el poliisocianato de la invención puede usarse en una gama aún más amplia de aplicaciones, ya que la higiene ocupacional, en particular, en aplicaciones manuales, se mejora aún más. Si se usan concomitantemente compuestos que tienen grupos isocianato y son diferentes de TDI, la

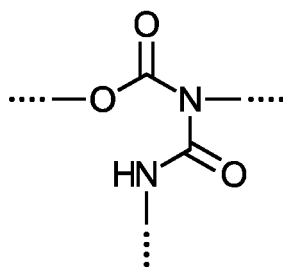
5 cantidad total de cualesquiera monoisocianatos, diisocianatos y triisocianatos monoméricos, incluyendo TDI, todavía presente es  $\leq 0,5$  % en peso, preferentemente  $\leq 0,3$  % en peso y particular y preferentemente  $\leq 0,2$  % en peso, basado en el peso total del poliisocianato de la invención. El contenido de diisocianato de tolieno monomérico y la cantidad total de cualesquiera monoisocianatos, diisocianatos y triisocianatos monoméricos, incluyendo TDI, aún presentes se determinan por cromatografía de gases usando un patrón interno de acuerdo con DIN EN ISO 10283: 2007-11.

10 En una realización preferida adicional, el poliisocianato d) tiene un contenido de grupos alofanato y uretano de  $\geq 0$  a  $\leq 0,5$  % en peso, preferentemente de  $\geq 0$  a  $\leq 0,1$  % en peso y particular y preferentemente de  $\geq 0$  a  $\leq 0,05$  % en peso, basado en el peso total del poliisocianato. Esto conduce a la ventaja adicional de que la densidad de reticulación mejora ya que no se han hecho reaccionar grupos isocianato con grupos hidroxilo y ya no estarán disponibles para la reticulación en el uso final. Este efecto es particularmente pronunciado en el caso de grupos alofanato ya que un grupo hidroxilo reacciona en este caso con un total de dos grupos isocianato. El contenido de grupos alofanato y uretano se determina mediante análisis espectroscópico de RMN del poliisocianato, preferentemente mediante espectroscopía  $^{13}\text{C}$ -RMN.

15 Sorprendentemente se ha encontrado en el contexto de la presente invención que la opinión que prevalece en la técnica anterior, como se mencionó al principio, de que la modificación con grupos alofanato y/o uretano es necesaria para poder manejar poliisocianatos que se basan en TDI y que tienen grupos isocianurato eficientemente en términos de ingeniería de procesos cuando no se usan otros aditivos, por ejemplo, auxiliares de destilación, no es pertinente.

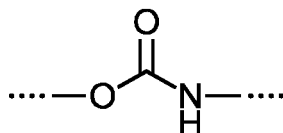
Además, los grupos uretano pueden, en algunas condiciones, tender a sufrir transuretización, que puede conducir a un cambio indeseable en la distribución del peso molecular.

20 Para los presentes fines, los grupos alofanato son las siguientes unidades estructurales:



grupo alofanato ( $\text{C}_2\text{HN}_2\text{O}_3$ )

Para los presentes fines, los grupos uretano son las siguientes unidades estructurales:



25 grupo uretano ( $\text{CHNO}_2$ )

30 En una realización preferida adicional, el poliisocianato de la invención se basa en una mezcla de 2,4-diisocianato de tolieno y 2,6-diisocianato de tolieno que están presentes en una relación en peso de 3:2 a 9,5:0,5 y preferentemente de 7:3 a 9:1. Esto proporciona la ventaja adicional de que se obtiene un equilibrio apropiado entre la selectividad de los grupos isocianato reactivos de manera diferente en 2,4-TDI y el aumento de la estabilidad de cristalización por medio de al menos una pequeña proporción de 2,6-TDI.

Tanto el 2,4- y 2,6-diisocianato de tolieno como también sus mezclas están generalmente disponibles comercialmente. Se pueden preparar por procedimientos conocidos, por ejemplo, por fosgenación de la toluendiamina (TDA) correspondiente en la fase líquida o la fase gaseosa. Se da preferencia particular a los diisocianatos de tolieno que se preparan mediante fosgenación en fase gaseosa de TDA ya que dicho procedimiento es particularmente eficiente.

35 En una realización preferida adicional, el poliisocianato de la invención tiene un contenido de grupos isocianato de  $\geq 20$  a  $\leq 25$  % en peso, preferentemente de  $\geq 22$  a  $\leq 24$  % en peso, basado en el peso total del poliisocianato. El contenido de grupos isocianato se determina por titulación de acuerdo con DIN EN ISO 11909:2007-05.

40 La invención proporciona además composiciones que contienen al menos un poliisocianato de acuerdo con la invención. En una realización preferida adicional, la composición comprende  $> 70$  % en peso, preferentemente  $\geq 90$  % en peso, particular y preferentemente  $> 99$  % en peso, muy particular y preferentemente  $\geq 99,5$  % en peso, y en particular consiste en 100 % en peso, del poliisocianato de la invención.

Como se describió al principio, ya se conoce la formación general de grupos isocianuratos a partir de TDI. Sin embargo, o se lleva a cabo una reacción en solución, en cuyo caso no se puede lograr una distribución de peso molecular suficientemente estrecha a un contenido simultáneo satisfactoriamente bajo de diisocianato de tolieno sin reaccionar, o se lleva a cabo una reacción en ausencia de disolvente pero generalmente en presencia de compuestos que contienen hidroxilo que reducen la proporción de los grupos isocianato que luego están disponibles para la reticulación. Por lo tanto, también fue un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento por medio del cual los poliisocianatos de la invención puedan prepararse de manera fiable y eficiente y que no sufra las desventajas de la técnica anterior.

Tal procedimiento también se proporciona por la presente invención. El procedimiento de la invención para preparar un poliisocianato de acuerdo con la invención comprende las etapas de

(i) reacción de diisocianato de tolieno para formar grupos isocianurato en presencia de al menos un catalizador,

(ii) detención de la reacción con un contenido de grupos isocianato de  $\geq 30$  a  $\leq 48,3$  % en peso, preferentemente de  $\geq 34$  a  $\leq 46$  % en peso y particular y preferentemente de  $\geq 38$  a  $\leq 42$  % en peso por desactivación del catalizador, preferentemente mediante la descomposición térmica del catalizador o mediante la adición de al menos un veneno para catalizador y particular y preferentemente mediante la adición de al menos un veneno para catalizador, y

(iii) eliminación del diisocianato de tolieno sin reaccionar,

en el que las etapas (i) a (iii) se llevan a cabo en presencia de  $\geq 0$  a  $<1$  % en peso de auxiliares de destilación líquidos que son inertes en condiciones de destilación y tienen un punto de ebullición de al menos  $50$  °C por encima del de el isocianato monomérico sin grupo isocianurato y/o de  $\geq 0$  a  $<1$  % en peso, basado en el peso total de los compuestos usados en las etapas (i) y (ii), de compuestos que tienen uno o más grupos hidroxilo. Si se usan varios isocianatos monoméricos, los  $50$  °C se refieren al punto de ebullición del isocianato usado que tiene el punto de ebullición más alto. El contenido de grupos isocianato se determina como se indicó anteriormente.

Se da preferencia a que tales auxiliares de destilación estén presentes en cantidades de  $\geq 0$  a  $\leq 0,5$  % en peso, preferentemente de  $\geq 0$  a  $\leq 0,25$  % en peso y particular y preferentemente de  $\geq 0$  a  $\leq 0,1$  % en peso, basado en el peso total de los compuestos usados en la etapa (i) y (ii), y/o los compuestos que tienen uno o más grupos hidroxilo presentes en cantidades de  $\geq 0$  a  $\leq 0,8$  % en peso, preferentemente de  $\geq 0$  a  $\leq 0,5$  % en peso, particular y preferentemente de  $\geq 0$  a  $\leq 0,1$  % en peso, basado en el peso total de los compuestos usados en las etapas (i) y (ii). Cualquier auxiliar de destilación presente en estas cantidades y/o cualquier compuesto que tenga uno o más grupos hidroxilo que estén presentes en estas cantidades no tiene ningún efecto adverso en el procedimiento de la invención. Sin embargo, no se da preferencia muy particular a ningún auxiliar de destilación y/o a ningún compuesto que tenga uno o más grupos hidroxilo presentes en las etapas (i) a (iii) del procedimiento de la invención, con la excepción de los grupos hidroxilo aromáticos que se mencionan a continuación como constituyentes del catalizador y que pueden estar presentes opcionalmente.

Si los disolventes que son inertes hacia los grupos isocianato están presentes en las etapas (i) a (iii) en el procedimiento de la invención, se da preferencia a que tales disolventes puedan estar presentes en las etapas (i) a (iii) en cantidades de  $\geq 0$  a  $\leq 3$  % en peso, preferentemente de  $\geq 0$  a  $\leq 1$  % en peso y particular y preferentemente de  $\geq 0$  a  $\leq 0,05$  % en peso, basado en el peso total de los compuestos usados en las etapas (i) y (ii).

En la etapa (i), se puede añadir cualquier compuesto anteriormente definido que tenga grupos isocianato que se va a usar concomitantemente, con el % en peso mínimo anteriormente definido de diisocianato de tolieno que también se aplica en este caso. También se da preferencia particular al diisocianato de tolieno que se usa en la etapa (i).

Como catalizadores para la formación de grupos isocianurato, en lo sucesivo también denominados catalizadores de trimerización, en principio es posible usar todos los catalizadores conocidos de la técnica anterior, por ejemplo, fosfinas, sales de metal alcalino, alcóxidos de metal alcalino, aminas terciarias, fluoruros, hidrogenodifluoruros o hidrogenopolifluoruros. Se da preferencia al uso de catalizadores que tienen grupos N,N-dialquilaminometilo unidos a los grupos OH aromáticos y fenólicos (alquilo: independientemente cadena de alquilo o cadena de alquileno que tiene hasta 18 átomos de carbono, que están opcionalmente separados por oxígeno o azufre). Estos grupos pueden distribuirse en una pluralidad de moléculas o posicionarse en uno o más compuestos aromáticos bencénicos. Se da preferencia particular al uso de catalizadores que contienen grupos hidroxilo y grupos dialquilaminometilo en una molécula. Se da preferencia muy particular al uso de catalizadores cuyos grupos dialquilaminometilo (cadena alquilo =  $C_1$  a  $C_3$ ) se colocan en la posición orto con respecto a los grupos hidroxilo aromáticos. Como ejemplos, se pueden mencionar las siguientes bases de Mannich que se obtienen, por ejemplo, sobre la base de fenol, p-isononilfenol o bisfenol A, por ejemplo, haciendo reaccionar 188 partes en peso de fenol con 720 partes de una solución acuosa de dimetilamina al 25 % de resistencia y 425 partes en peso de solución de formaldehído al 40 % de resistencia calentando a  $80$  °C durante dos horas, separando las fases acuosas y destilando la fase orgánica a  $90$  °C/10 torr como se describe en el documento DE-A 2 452 531 9.

La reacción en la etapa (i) se lleva a cabo generalmente a temperaturas en el intervalo de  $20$  a  $120$  °C, preferentemente de  $40$  a  $100$  °C y particular y preferentemente de  $60$  a  $90$  °C.

Los catalizadores se usan en la etapa (i) como sustancia pura o como solución, opcionalmente en una pluralidad de pequeñas porciones, pudiéndose variar la cantidad en un amplio intervalo. La cantidad total de catalizador usada es preferentemente de  $\geq 0,001$  a  $\leq 2,0$  % en peso, preferentemente de  $\geq 0,003$  a  $\leq 0,5$  % en peso y particular y preferentemente de  $\geq 0,005$  a  $\leq 0,05$  % en peso, basado en el peso total de los compuestos usados en las etapas (i) y (ii).

La detención de la reacción en la etapa (ii) se efectúa mediante la desactivación del catalizador. Esto se puede lograr mediante diferentes procedimientos, preferentemente mediante descomposición térmica del catalizador o mediante la adición de al menos un veneno para catalizador y particular y preferentemente mediante la adición de al menos un veneno para catalizador, con, por ejemplo, azufre (en el caso del uso de fosfinas como catalizadores) o agentes alquilantes como el toluenosulfonato de metilo (en el caso del uso preferido de bases de Mannich como catalizadores) u otros agentes acilantes como el cloruro de benzoilo o el dicloruro de isoftaloilo que pueden usarse como venenos para catalizador. También preferido, se usan ésteres ácidos de ácido fosfórico, por ejemplo, fosfato de dibutilo.

La cantidad de veneno para catalizador que se usará se selecciona de acuerdo con la cantidad de catalizador usado, de manera que el catalizador se desactiva. Se da preferencia al uso de una cantidad subequimolar total del veneno del catalizador basado en equivalentes de bases de Lewis de los catalizadores. De  $> 20$  a  $< 200$  %, basado en los equivalentes de la base de Lewis del catalizador usado, puede ser suficiente para la desactivación completa del catalizador.

La eliminación del diisocianato de tolueno sin reaccionar en la etapa (iii) puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento, pero preferentemente se lleva a cabo por medio de al menos un procedimiento de separación térmica, que puede tener una o más etapas. Los procedimientos de separación térmica adecuados son, por ejemplo, destilaciones a presión reducida mediante un evaporador de película delgada y/o un evaporador de película descendente. Las presiones en el intervalo de 0,1-20 mbar y temperaturas de 140-220 °C son generalmente adecuadas para la eliminación de TDI.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención comprende una etapa adicional (iv) dilución del poliisocianato de la invención en al menos un disolvente para que el contenido de sólidos sea de  $\geq 15$  a  $\leq 80$  % en peso, preferentemente de  $\geq 20$  a  $\leq 75$  % en peso, particular y preferentemente de  $\geq 25$  a  $\leq 73$  % en peso y muy particular y preferentemente de  $\geq 55$  a  $\leq 70$  % en peso.

El contenido de sólidos, en esta aplicación también denominado contenido no volátil, se determinó de acuerdo con DIN EN ISO 3251 usando una temperatura y tiempo de secado de 2 horas a 120 °C y un diámetro de plato de prueba de 75 mm y una cantidad pesada de 2,00 g  $\pm$  0,02.

Como disolventes, es posible usar diluyentes y disolventes habituales en la química del poliuretano, por ejemplo, tolueno, xileno, ciclohexano, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de etilglicol, acetato de pentilo, acetato de hexilo, acetato de metoxipropilo, tetrahidrofurano, dioxano, acetona, N-metilpirrolidona, metiletilcetona, alcohol de petróleo, aromáticos relativa y altamente sustituidos como están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre Solvent Naphtha®, Solvesso®, Shellsol®, Isopar®, Nappar® y Diasol®, homólogos de benceno, tetralina, decalina y alcanos que tienen más de 6 átomos de carbono, plastificantes convencionales como los ftalatos, ésteres sulfónicos y ésteres fosfóricos y también mezclas de tales diluyentes y disolventes.

Otros disolventes adecuados son poliisocianatos basados en diisocianatos alifáticos, como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 4 428 107. Esto hace posible obtener trómeros diluidos de TDI con bajo contenido de monómero que contienen disolventes y diluyentes no volátiles.

En una realización preferida adicional, el procedimiento de la invención comprende una etapa adicional (v) adición de al menos un componente que tiene grupos isocianato, preferentemente al menos una composición de poliisocianurato basada en diisocianato de tolueno, y opcionalmente otros auxiliares y aditivos adicionales.

Esto proporciona la ventaja adicional de que las propiedades físicas y químicas de las mezclas que contienen al menos un poliisocianato de acuerdo con la invención pueden establecerse de manera específica.

Los auxiliares y aditivos adecuados son, por ejemplo, los agentes humectantes habituales, agentes de nivelación, agentes de prevención de la piel, antiespumantes, disolventes, agentes mateantes como la sílice, silicatos de aluminio y ceras de alto punto de ebullición, sustancias reguladoras de la viscosidad, pigmentos, tintes, absorbentes de UV, estabilizadores contra la degradación térmica u oxidativa.

Los poliisocianatos que han sido preparados o pueden prepararse mediante el procedimiento de la invención descrito anteriormente que comprende al menos las etapas (i), (ii) y (iii) también son proporcionados por la invención ya que se ha encontrado sorprendentemente que tal forma de llevar a cabo el procedimiento conduce a poliisocianatos que tienen grupos isocianurato y tienen un mayor contenido de grupos isocianato en comparación con la técnica anterior y no están contaminados con compuestos indeseables y, sin embargo, son fáciles de preparar y purificar en términos de ingeniería de procesos.

La invención también proporciona una mezcla que tiene grupos isocianato y contiene

de  $\geq 15$  a  $\leq 40$  % en peso, preferentemente de  $\geq 20$  a  $\leq 30$  % en peso, de al menos un poliisocianato de acuerdo con la invención, preferentemente al menos un poliisocianato de acuerdo con la invención en sus realizaciones preferidas, particularmente preferidas y/o muy particularmente preferidas anteriormente mencionadas,  
 5 de  $\geq 5$  a  $\leq 20$  % en peso, preferentemente de  $\geq 7$  a  $\leq 15$  % en peso, de al menos un poliisocianato basado en diisocianato de tolueno, preferentemente al menos un poliisocianurato que se basa en diisocianato de tolueno y tiene grupos isocianato y tiene una polidispersidad D de  $> 1,5$ , preferentemente  $> 2,0$ , y de  $\geq 40$  a  $\leq 75$  % en peso, preferentemente de  $\geq 55$  a  $\leq 70$  % en peso, de al menos un disolvente, en el que la suma del % en peso puede, incluso en el caso de la presencia opcional de otros compuestos, ser no superior al 100 % y, particular y preferentemente, sumar hasta el 100 %.

10 El poliisocianurato preferido que se basa en TDI y tiene grupos isocianato y una polidispersidad D de  $> 1,5$ , preferentemente  $> 2,0$ , se puede obtener, por ejemplo, mediante los procedimientos conocidos de, por ejemplo, los documentos EP 1378530 A1 o DE 19523657 A1 mediante trimerización de TDI, es decir, la formación de grupos isocianurato, en un disolvente a través de altas conversiones.

15 También se prefiere que la mezcla de acuerdo con la invención sea una mezcla física de al menos un poliisocianato de acuerdo con la invención que se base en diisocianato de tolueno y tenga grupos isocianurato y al menos un poliisocianurato que tenga grupos isocianato y sea diferente del poliisocianato de la invención y se base en TDI en el % en peso indicado anteriormente. En esta mezcla, la diferencia entre las relaciones de trímero de isocianurato (derivado de tres moléculas de TDI) a pentámero de isocianurato (derivado de cinco moléculas de TDI) y pentámero de isocianurato (derivado de cinco moléculas de TDI) a heptámero de isocianurato (derivado de siete moléculas de TDI) es  $> 0,4$ , preferentemente  $> 0,7$  y particular y preferentemente  $> 1,0$ . El contenido de trímero de isocianurato, pentámero de isocianurato y heptámero de isocianurato se determinan mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente de acuerdo con DIN 55672-1: 2016-03.

20 La mezcla de acuerdo con la invención tiene la ventaja adicional de que el poliisocianato de la invención ofrece una mezcla óptima de reticulación rápida y baja viscosidad. La mezcla de acuerdo con la invención tiene preferentemente un contenido de grupos isocianato de  $\geq 3$  a  $\leq 15$  % en peso y preferentemente de  $\geq 5$  a  $\leq 10$  % en peso, basado en el peso total de la mezcla de acuerdo con la invención. El contenido de grupos isocianato se determina por titulación de acuerdo con DIN EN ISO 11909:2007-05.

25 En una realización preferida adicional, la mezcla de acuerdo con la invención tiene una viscosidad de  $\geq 1$  a  $< 500$  mPas a 23 °C, preferentemente de  $\geq 2$  a  $< 400$  mPas a 23 °C, medido de acuerdo con DIN EN ISO 3219:1994-10 usando un instrumento de medición de cono/placa. Esto proporciona la ventaja adicional de que tales mezclas pueden formularse para producir composiciones de recubrimiento o adhesivos fácilmente aplicables.

30 Tanto el poliisocianato de la invención como la mezcla de la invención pueden usarse como reticulantes en un adhesivo o una composición de recubrimiento. Los dos temas mencionados anteriormente son, por lo tanto, también parte de la invención. Cuando el poliisocianato de la invención se usa como reticulante, se diluye preferentemente con cualquier cantidad deseada de uno de los disolventes mencionados anteriormente para establecer la viscosidad deseada.

35 Los poliisocianatos preparados mediante el procedimiento de la invención se usan preferentemente para producir adhesivos o materiales de recubrimiento que se pueden curar bajo la acción de la humedad. También se pueden usar en la producción de agentes de unión, tintas de imprenta y molduras de poliuretano. Se usan particular y preferentemente como reticulantes en sistemas de dos componentes que contienen compuestos que son reactivos frente a grupos isocianato y son conocidos per se. Estos incluyen, por ejemplo, poliéteres hidroxifuncionales, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliacrilato, polibutadienos y tipos mixtos de los polímeros hidroxifuncionales mencionados. Los dioles y polioles de bajo peso molecular, los alcoholes grasos diméricos y triméricos y también los compuestos con función amino también pueden usarse en sistemas de dos componentes. Además, son adecuados los condensados de ciclohexanona-formaldehído, por ejemplo, en aceite de ricino. Sin embargo, los poliésteres que contienen hidroxilo son particularmente preferidos. Aparte de los productos de procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden usar otros auxiliares y aditivos como los agentes humectantes habituales, agentes de nivelación, agentes de prevención de la piel, antiespumantes, aglutinantes, disolventes, agentes mateantes como la sílice, silicatos de aluminio y ceras de alto punto de ebullición, sustancias reguladoras de la viscosidad, pigmentos, tintes, absorbentes de UV, estabilizadores contra la degradación térmica u oxidativa en los recubrimientos o uniones adhesivas.

40 Las composiciones de recubrimiento se pueden usar en forma de barnices transparentes o en forma de pinturas pigmentadas. Los materiales de recubrimiento o adhesivos obtenidos se pueden usar para recubrir o unir adhesivamente cualquier sustrato, como materiales de fibra natural o sintética, preferentemente madera, plásticos, cuero, papel, tejidos, vidrio, cerámica, yeso o enlucido, albañilería, metales u hormigón y particular y preferentemente papel o cuero. Se pueden aplicar mediante procedimientos de aplicación convencionales como pulverización, pintura, inundación, fundición, inmersión, laminado.

55 La invención proporciona además un procedimiento para producir un sistema de material compuesto, que comprende las siguientes etapas:

A) mezcla de al menos un poliisocianato de acuerdo con la invención o al menos una mezcla de acuerdo con la invención con al menos un compuesto que es reactivo frente a grupos isocianato, preferentemente con al menos un poliéster polioli,

B) aplicación de la mezcla a al menos un sustrato y

5 C) curado de la mezcla aplicada al sustrato.

Si el poliisocianato de la invención se usa en la etapa A) del procedimiento de la invención, se diluye preferentemente con un disolvente. De esta manera, la viscosidad preferida para la aplicación respectiva puede establecerse en un amplio intervalo. Por lo tanto, la invención también proporciona un sistema de material compuesto que se ha producido o se puede producir mediante el procedimiento de la invención que comprende las etapas A), B) y C).

10 La invención se ilustrará a continuación con la ayuda de ejemplos y ejemplos comparativos, pero sin estar restringida a los mismos.

### Ejemplos

Todos los porcentajes son, a menos que se indique lo contrario, en peso.

La determinación de los contenidos de NCO se realizó por titulación de acuerdo con DIN EN ISO 11909:2007-05.

15 Los contenidos residuales de monómero se determinaron por cromatografía de gases usando un patrón interno de acuerdo con DIN EN ISO 10283:2007-11.

Todas las mediciones de viscosidad se realizaron de acuerdo con DIN EN ISO 3219:1994-10 usando un instrumento de medición de cono/placa. A menos que se indique lo contrario, las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de 23 °C.

20 La distribución de los oligómeros se determinó por cromatografía de permeación en gel de acuerdo con DIN 55672-1: 2016-03 usando poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como eluyente.

El contenido no volátil se determinó de acuerdo con DIN EN ISO 3251 usando una temperatura y tiempo de secado de 2 horas a 120 °C y un diámetro de plato de prueba de 75 mm y una cantidad pesada de 2,00 g +/- 0,02.

Las propiedades de secado de los sistemas de recubrimiento se determinaron de acuerdo con DIN 53 150: 2002-09.

### 25 Poliisocianato 1 (inventivo)

Se añadieron 2040 partes de una mezcla de diisocianato de tolieno, que contiene aprox. 80 % de 2,4-diisocianato de tolieno y aprox. 20 % de 2,6-diisocianato de tolieno, a un matraz de 2 l con agitador equipado con un condensador de reflujo, embudo de goteo y entrada de nitrógeno. La mezcla se calentó a 80 °C. Luego, se añadieron 0,42 partes en peso de una base de Mannich (fenol/formaldehído/dimetilamina, 77 % en xileno) durante una hora. Tan pronto como el contenido del grupo isocianato libre fue del 47,4 %, se añadieron 0,96 partes, en peso, de p-toluenosulfonato de metilo para detener la reacción.

30 El exceso de isocianato monomérico se eliminó luego mediante una combinación de destilación de corto recorrido y evaporador de película delgada a una presión de 0,11 mbar y una temperatura de 145 °C (destilación de corto recorrido) y 200 °C (para evaporador de película delgada). Se obtuvieron 214 partes de producto sólido transparente con consistencia vítrea después de la destilación. La resina aislada contenía 0,28 %, en peso, de diisocianato de tolieno monomérico libre y 85,3 %, en peso, de isocianurato de tris-(isocianatotolueno), un peso molecular promedio en número de 527 g/mol y una polidispersidad D de 1,08.

La resina se disolvió en acetato de etilo para obtener una solución con las siguientes características:

40 Contenido del grupo isocianato: 15,0 %  
Contenido no volátil: 65,2 %  
Viscosidad: 179 mPas

### Poliisocianato 2 (inventivo)

45 Se añadieron 1500 partes de una mezcla de diisocianato de tolieno, que contiene aprox. 80 % de 2,4-diisocianato de tolieno y aprox. 20 % de 2,6-diisocianato de tolieno, a un matraz de 2 l con agitador equipado con un condensador de reflujo, embudo de goteo y entrada de nitrógeno. La mezcla se calentó a 80 °C. Luego, se añadieron 0,52 partes, en peso, de un catalizador de base de Mannich (bisfenol A/formaldehído/dimetilamina, 25 % en acetato de n-butilo/xileno 19:56) en dos horas. Tan pronto como el contenido del grupo isocianato libre fue del 40,4 %, 1,0 parte, en peso, de fosfato de dibutilo se añadió para detener la reacción.

50 El exceso de isocianato monomérico se eliminó luego mediante una combinación de destilación de corto recorrido y evaporador de película delgada a una presión de 0,05 mbar y una temperatura de 180 °C (destilación de corto



recorrido) y consecutivamente 180 °C (evaporador de película delgada). Se obtuvieron 370 partes de un producto transparente sólido con consistencia vítrea después de la destilación. La resina aislada contenía 0,18 %, en peso, de diisocianato de tolieno monomérico libre y 78,9 %, en peso, de isocianurato de tris-(isocianatotolueno), un peso molecular promedio en número de 533 g/mol y una polidispersidad D de 1,09.

- 5 La resina se disolvió en acetato de etilo para obtener una solución con las siguientes características:

Contenido del grupo isocianato: 15,1 %  
 Contenido no volátil: 64,6 %  
 Viscosidad: 291 mPas

### **Poliisocianato 3 (inventivo)**

- 10 Se añadieron 1700 partes de una mezcla de diisocianato de tolieno, que contiene aprox. 80 % de 2,4-diisocianato de tolieno y aprox. 20 % de 2,6-diisocianato de tolieno, a un matraz de 2 l con agitador equipado con un condensador de reflujo, embudo de goteo y entrada de nitrógeno. La mezcla se calentó a 100 °C. Luego, se añadieron 0,64 partes, en peso de un catalizador de base de Mannich (basado en fenol/formaldehído/dimetilamina, 77 % en xileno) en 2,5 horas. Cuando el contenido del grupo isocianato libre fue del 34,6 %, se añadieron 1,2 partes, en peso, de p-toluenosulfonato de metilo para detener la reacción.

- 15 Luego se eliminó el exceso de isocianato monomérico mediante un evaporador de película delgada a una presión de 0,05 mbar usando un evaporador de corto recorrido (160 °C) y consecutivamente, un evaporador de película delgada (214 °C). Se obtuvieron 542 partes de producto sólido transparente con consistencia vítrea después de la destilación. La resina aislada contenía 0,12 %, en peso, de toliendiisocianato monomérico libre y 60,8 %, en peso, de isocianurato de tris-(isocianatotolueno), un peso molecular promedio en número de 596 g/mol y una polidispersidad D de 1,20.

- 20 La resina se disolvió en acetato de etilo para obtener una solución con las siguientes características:

Contenido del grupo isocianato: 13,7 %  
 Contenido no volátil: 64,8 %  
 Viscosidad: 444 mPas

- 25 **Poliisocianato 4 (comparación)**

- Se añadieron 1575 partes de una mezcla de diisocianato de tolieno, que contiene aprox. 80 % de 2,4-diisocianato de tolieno y aprox. 20 % de 2,6-diisocianato de tolieno y 750 partes, en peso, de acetato de butilo, a un matraz de 4 litros con agitador equipado con un condensador de reflujo, embudo de goteo y entrada de nitrógeno. La mezcla se calentó a 88 °C. Luego, se añadieron 168 partes, en peso, de 1-dodecanol, en 55 minutos. Tan pronto como la mezcla alcanzó un contenido de grupos isocianato libres del 28,97 %, en peso, se añadieron 1055 partes de acetato de butilo. La temperatura se redujo a 45 °C. Luego, se añadieron 17,5 partes, en peso, de un catalizador de base de Mannich (bisfenol A/formaldehído/dimetilamina, 25 % en acetato de n-butilo/xileno 19:56) durante 23,5 horas. Cuando el contenido del grupo isocianato alcanzó el 7,56 %, se añadieron 10,6 partes, en peso, de p-toluenosulfonato de metilo para detener la reacción.

- 30 La resina aislada contiene 13,23 %, en peso, de tris-(isocianatotolueno)-isocianurato y tenía un peso molecular (promedio en número) de 1160 g/mol y una polidispersidad D de 1,62.

La solución que contenía la resina tenía las siguientes características:

- 35 Contenido del grupo isocianato: 7,6 %  
 Contenido no volátil: 49,8 %  
 Viscosidad: 164 mPas

- 40 **Poliisocianato 5 (comparación)**

- Se añadieron 1700 partes de una mezcla de diisocianato de tolieno, que contiene aprox. 80 % de 2,4-diisocianato de tolieno y aprox. 20 % de 2,6-diisocianato de tolieno, a un matraz de 2 l con agitador equipado con un condensador de reflujo, embudo de goteo y entrada de nitrógeno. La mezcla se calentó a 85 °C. Luego, se añadieron 170 partes en peso de poli(1,1,1-Tris(hidroximetil) propano/dietilenglicol = 65:35 en peso) en 49 minutos. Después de 55 minutos, el contenido del grupo isocianato libre alcanzó el 35,86 %, indicando la conversión completa de la reacción isocianato - poli(ol).

- 45 El exceso de isocianato monomérico se eliminó luego por destilación a una presión de 0,01 mbar, usando un evaporador de corto recorrido (132 °C) y consecutivamente, un evaporador de película delgada (127 °C). Se obtuvieron 735 partes de producto sólido transparente con consistencia. La resina aislada tenía un peso molecular promedio en número de 750 g/mol y una polidispersidad D de 1,14. Contenía un 0,20 % de diisocianato de tolieno monomérico libre. La resina se disolvió en acetato de etilo en una solución con las siguientes características:

50 Contenido del grupo isocianato: 14,1 %

Contenido no volátil: 74,4 %  
 Viscosidad: 772 mPas

**Ejemplo 1 (Prueba de velocidad de secado)**

5 En estas pruebas de aplicación, se usó Desmophen 1300 X (Covestro), un poliéster polioliol modificado con ácido graso con un contenido de OH de 3,2 %, en peso y un contenido no volátil de aprox. 75 %, en las formulaciones. La relación de grupos isocianato a grupos hidroxilo fue de 0,8 y el contenido sólido fue de 40 %, en peso, para todas las formulaciones.

10 Los ingredientes se mezclaron juntos de manera homogénea. Luego, cada mezcla se aplicó inmediatamente sobre placas de vidrio transparentes usando un aplicador de película (el espesor de la película húmeda fue de 120 µm) y se dejó secar a temperatura ambiente (23,5 °C) y una humedad del 50 %. Todas las pruebas se basaron en DIN 53 150: 2002-09.

**Formulación 1**

Ingrediente	% en peso
Poliisocianato 2	16,5
Desmophen 1300 X	39,1
Acetato de butilo	44,4

**Formulación 2 (comparación)**

Ingrediente	% en peso
Poliisocianato 5	16,9
Desmophen 1300 X	36,4
Acetato de butilo	46,7

Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1:

15 Tabla 1.

Formulación	Viscosidad de formulación (copa T4)	T1 (polvo seco)	T3	T4 (curación completa)
1	13,1 s	7 min 19 s	22 min 32 s	30 min 50 s
2	12,8 s	10 min 21 s	3 h 47 min	5 h 1 min

Estas pruebas de velocidad de secado revelan que los poliisocianatos de la invención pueden usarse en formulaciones de baja viscosidad, similar a los poliisocianatos de uretano conocidos (poliisocianato comparativo 5). Cuando se usa el poliisocianato 2 de la invención (Formulación 1), el secado es significativamente más rápido, conduciendo, por ejemplo, a la ganancia de productividad en procedimientos de recubrimientos industriales.

20 **Ejemplo 2 (Prueba de velocidad de secado)**

La prueba de velocidad de secado se lleva a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el contenido sólido se establece en un 50 % en peso para las siguientes formulaciones:

**Formulación 3**

Ingrediente	% en peso
Poliisocianato 2	20,6
Desmophen 1300 X	48,9
Acetato de butilo	30,5

**Formulación 4**

Ingrediente	% en peso
Mezcla de poliisocianato 2 y poliisocianato 4 (2/1, en peso)	24,4
Desmophen 1300 X	47,2
Acetato de butilo	28,4

25 **Formulación 5 (comparación)**

## ES 2 814 549 T3

Ingrediente	% en peso
Poliisocianato 4	36,2
Desmophen 1300 X	42,1
Acetato de butilo	21,7

Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2.

Formulación	Viscosidad de formulación (copa T4)	T1 (polvo seco)	T3	T4 (curación completa)
3	18,8 s	6 min 47 s	21 min 28 s	29 min 12 s
4	20,4 s	6 min 15 s	20 min 35 s	26 min 1 s
5	31,3 s	6 min 15 s	13 min 37 s	17 min

Los resultados muestran que los poliisocianatos de acuerdo con la presente invención revelan las propiedades más eficientes, combinando baja viscosidad y cortos ciclos de secado.

## REIVINDICACIONES

1. Poliisocianato que se basa en 2,4-diisocianato de tolileno, 2,6-diisocianato de tolileno o una mezcla de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolileno y tiene grupos isocianurato, en el que el poliisocianato tiene
- 5 a) un peso molecular promedio en peso de  $\geq 350$  a  $\leq 800$  g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente de acuerdo con DIN 55672-1:2016-03,
- b) una polidispersidad D de  $> 1$  a  $\leq 1,5$ , en que la polidispersidad D es la relación de peso molecular promedio en peso y promedio en número del poliisocianato y el peso molecular promedio en peso y promedio en número se determina en cada caso mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente de acuerdo con DIN 55672-1:2016-03, y
- 10 c) un contenido de diisocianato de tolileno monomérico de  $\leq 1$  % en peso, basado en el peso total del poliisocianato.
2. Poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peso molecular promedio en peso es de  $\geq 500$  a  $\leq 750$  g/mol.
3. Poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la polidispersidad D es de  $\geq 1,0005$  a  $\leq 1,3$  y preferentemente de  $\geq 1,005$  a  $\leq 1,15$ .
- 15 4. Poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido de diisocianato de tolileno monomérico es  $\leq 0,5$  % en peso, preferentemente  $\leq 0,3$  % en peso y particularmente preferentemente  $\leq 0,2$  % en peso.
5. Poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el poliisocianato tiene d) un contenido de grupos alofanato y uretano de  $\geq 0$  a  $\leq 0,5$  % en peso, preferentemente de  $\geq 0$  a  $\leq 0,1$  % en peso y particular y preferentemente de  $\geq 0$  a  $\leq 0,05$  % en peso, basado en el peso total del poliisocianato.
- 20 6. Poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la mezcla de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolileno tiene una relación en peso de 3:2 a 9,5:0,5 y preferentemente de 7:3 a 9:1.
7. Poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el poliisocianato tiene un contenido de grupos isocianato de  $\geq 20$  a  $\leq 25$  % en peso, preferentemente de  $\geq 22$  a  $\leq 24$  % en peso, basado en el peso total del poliisocianato.
- 25 8. Procedimiento para preparar un poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las etapas
- (i) reacción de diisocianato de tolileno para formar grupos isocianurato en presencia de al menos un catalizador,
- 30 (ii) detención de la reacción con un contenido de grupos isocianato de  $\geq 30$  a  $\leq 48,3$  % en peso, preferentemente de  $\geq 34$  a  $\leq 46$  % en peso y particular y preferentemente de  $\geq 38$  a  $\leq 42$  % en peso por desactivación del catalizador, preferentemente mediante la descomposición térmica del catalizador o mediante la adición de al menos un veneno para catalizador y particular y preferentemente mediante la adición de al menos un veneno para catalizador, y
- (iii) eliminación del diisocianato de tolileno sin reaccionar,
- 35 en el que las etapas (i) a (iii) se llevan a cabo en presencia de  $\geq 0$  a  $< 1$  % en peso de auxiliares de destilación líquida que son inertes en condiciones de destilación y tienen un punto de ebullición de al menos  $50$  °C por encima del de el isocianato monomérico sin grupo isocianurato y/o de  $\geq 0$  a  $< 1$  % en peso, basado en el peso total de los compuestos usados en las etapas (i) y (ii), de compuestos que tienen uno o más grupos hidroxilo.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 que comprende una etapa adicional
- 40 (iv) dilución del poliisocianato en al menos un disolvente para que el contenido de sólidos sea de  $\geq 15$  a  $\leq 80$  % en peso, preferentemente de  $\geq 20$  a  $\leq 75$  % en peso, particular y preferentemente de  $\geq 25$  a  $\leq 73$  % en peso y muy particular y preferentemente de  $\geq 55$  a  $\leq 70$  % en peso.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende una etapa adicional
- 45 (v) adición de al menos un componente que tiene grupos isocianato, preferentemente al menos una composición de poliisocianurato basada en diisocianato de tolileno, y opcionalmente otros auxiliares y aditivos adicionales.
11. Mezcla que tiene grupos isocianato y contiene
- de  $\geq 15$  a  $\leq 40$  % en peso, preferentemente de  $\geq 20$  a  $\leq 30$  % en peso, de al menos un poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
- 50 de  $\geq 5$  a  $\leq 20$  % en peso, preferentemente de  $\geq 7$  a  $\leq 15$  % en peso, de al menos un poliisocianato basado en diisocianato de tolileno, en el que los poliisocianatos preferidos basados en TDI son poliisocianuratos que están basados en diisocianato de tolileno y tienen grupos isocianato y tienen una polidispersidad D de  $> 1,5$ , preferentemente  $> 2$ , y
- de  $\geq 40$  a  $\leq 75$  % en peso, preferentemente de  $\geq 55$  a  $\leq 70$  % en peso, de al menos un disolvente, en el que la suma del % en peso puede, incluso en el caso de la presencia opcional de otros compuestos, ser no superior al 100 % y,

particular y preferentemente, suma hasta el 100 %, en el que "la suma del % en peso" se refiere a la suma del % en peso del o de los poliisocianato/s de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, el o los poliisocianato/s basado/s en diisocianato de tolueno, el/los disolvente/s y los compuestos adicionales presentes opcionales.

5 12. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 11, en la que la mezcla tiene una viscosidad de  $\geq 1$  a  $<500$  mPas a  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente de  $\geq 2$  a  $<400$  mPas a  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , medido de acuerdo con DIN EN ISO 3219:1994-10 usando un instrumento de medición de cono/placa.

13. Uso de un poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una mezcla de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12 como reticulante en un adhesivo o una composición de recubrimiento.

14. Procedimiento para producir un sistema de material compuesto, que comprende las siguientes etapas:

- 10 A) mezcla de al menos un poliisocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o al menos una mezcla de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12 con al menos un compuesto que es reactivo frente a grupos isocianato, preferentemente con al menos un poliéster polioliol,  
B) aplicación de la mezcla a al menos un sustrato y  
C) curado de la mezcla aplicada al sustrato.

15 15. Sistema de material compuesto que se ha producido mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14.