

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 672**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/70 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C09D 127/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2010 E 10152965 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2354172**

54 Título: **Preparaciones de ISOCIANURATO SIN FTALATO**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.04.2013

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (50.0%)
51369 Leverkusen, DE y
BAYER MATERIALSCIENCE AG (50.0%)

72 Inventor/es:

AUGUSTIN, THOMAS y
SANDERS, JOSEF

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 399 672 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

Preparaciones de isocianurato sin ftalato

La presente invención se refiere a nuevas preparaciones de baja viscosidad pobres en monómeros de isocianuratos que contienen grupos isocianato y plastificantes sin ftalato, a su uso como agentes adherentes para medios de revestimiento a base de poli(cloruro de vinilo) (PVC) plastificado así como a revestimientos y a sustratos revestidos.

Se sabe cómo mejorar la adherencia de PVC plastificado sobre sustratos añadiendo al PVC plastificado un agente adherente que contiene grupos isocianato. Una adherencia mejorada de este tipo es importante, por ejemplo, cuando deben prepararse materiales textiles sintéticos provistos de un revestimiento de PVC. Como agentes adherentes se usan preferentemente isocianuratos que contienen grupos isocianato, que se pueden preparar mediante oligomerización, particularmente trimerización, a partir de diisocianatos. Los diisocianatos más adecuados para esto son las mezclas fácilmente disponibles en el mercado de los diisocianatotoluenos (TDI) isoméricos, compuestos principalmente de 2,4-diisocianatotolueno (2,4-TDI) y 2,6-diisocianatotolueno (2,6-TDI). Estos se pueden hacer reaccionar de forma sencilla prácticamente por completo hasta dar isocianuratos que contienen grupos isocianato. La reacción prácticamente completa se requiere por motivos de la seguridad del trabajo y de productos, por lo que se mantiene el contenido residual de diisocianatos en la preparación de agente adherente por debajo del 1,0 % en peso, preferentemente por debajo del 0,5 % en peso. Menos adecuados son los diisocianatodifenilmetanos (MDI) también bastante disponibles, que en comparación con el TDI son más difíciles de trimerizar y pueden conducir de este modo a un contenido residual elevado de forma indeseada de diisocianatos. Además, los isocianuratos que contienen grupos isocianato a base de MDI muestran una mala solubilidad y tienden a la cristalización.

Los isocianuratos que contienen grupos isocianato se pueden manejar de forma sencilla como agentes adherentes sobre todo cuando se aplican en forma de una solución en un plastificante. La preparación de los isocianuratos que contienen grupos isocianato a partir de TDI se lleva a cabo de forma práctica también en el plastificante usado como disolvente. Tales agentes adherentes y las preparaciones de agente adherente que contienen plastificante, su preparación y su aplicación están descritos, por ejemplo, en el documento DE 24 19 016 A1 (documento GB 1 455 701 A).

Los plastificantes en el sentido de la presente invención son sustancias que con la mezcla con el PVC en sí duro y quebradizo dan lugar a un material blando resistente, el denominado PVC plastificado. Los plastificantes conocidos son, por ejemplo, los ésteres del ácido ftálico, ácido adípico o ácido benzoico. En el PVC plastificado, estos plastificantes pueden estar contenidos en grandes cantidades, parcialmente por encima del 50 % en peso del PVC plastificado. El plastificante puede separarse superficialmente en condiciones de uso o puede transferirse a materiales adyacentes. Con el uso de PVC plastificado, por tanto, existe el riesgo de una contaminación del ser humano y del medio ambiente con el plastificante. Con el trasfondo de esta problemática, en los últimos tiempos se requiere cada vez más de los plastificantes usados que sean inocuos para el ser humano y que no presenten bioacumulación.

De acuerdo con la directriz vigente en la Unión Europea 2005/84/CE, por ejemplo, los plastificantes ftalato de di(2-etilhexilo), ftalato de dibutilo y ftalato de bencilbutilo ya no se pueden usar en juguetes o artículos para bebés y los plastificantes ftalato de diisononilo, ftalato de diisodocilo y ftalato de di-*n*-octilo ya no se pueden usar en juguetes o artículos para bebés que los niños se puedan meter en la boca. En vista de estas limitaciones, que pueden resultar para algunos consumidores confusas y desconcertantes, muchos fabricantes pasan a suprimir de forma general todos los plastificantes que contienen ftalato durante la preparación de PVC plastificado. Por tanto, existe una necesidad de plastificantes sin ftalatos que con respecto a la procesabilidad y las propiedades útiles alcancen el nivel de rendimiento de los plastificantes que contienen ftalato.

Se denominan plastificantes sin ftalato en el contexto de la presente invención los plastificantes que no contienen ningún dialquiléster de ácido ftálico, particularmente plastificantes que contienen menos del 0,1 % en peso de dialquiléster de ácido ftálico.

La renuncia a plastificantes que contienen ftalato se requiere ahora también de las preparaciones de agente adherente que contienen plastificante, particularmente para aplicaciones sensibles, tales como juguetes o artículos para bebés. Por tanto, existe una gran necesidad de preparaciones de agente adherente que no contengan ftalatos, que, a pesar de esto, presenten las buenas propiedades de adherencia de las preparaciones de agente adherente que contienen ftalato del estado de la técnica. Además, se requiere que las preparaciones sean claras y estén libres de sólidos, no contengan disolventes volátiles y para una buena procesabilidad presenten una viscosidad a 23 °C inferior a 30.000 mPas, preferentemente inferior a 20.000 mPas. El contenido residual de diisocianatos debe ascender a menos del 1,0 % en peso, preferentemente a menos del 0,5 % en peso. Una combinación de todas estas propiedades de productos no está descrita hasta ahora en el estado de la técnica, por tanto, tampoco en el documento DE 10 2007 034 977 A1.

De este modo, las preparaciones de agente adherente descritas en el documento WO 2005 70984 A1 a base de ftalato de diisononilo ya no son adecuadas para aplicaciones sensibles. En los documentos DE 25 51 634 A1 y EP 1

- 378 529 A1 se afirma que se pueden preparar isocianuratos a base de TDI que contienen grupos isocianato adecuados como agentes adherentes en cualquier disolvente, entre estos también en plastificantes sin ftalato. Sin embargo, los ejemplos comparativos indicados más adelante muestran que en absoluto todos los plastificantes sin ftalato conducen a preparaciones de agente adherente que cumplan los requisitos descritos. Esto se cumple también para los plastificantes descritos en el documento DE 10 2007 034 977 a base de éster de ácido alquilsulfónico del fenol (ASE) que se comercializan con el nombre comercial Mesamoll®. El documento DE 30 41 732 A1 describe soluciones adecuadas como agente adherente de isocianuratos que contienen grupos isocianato, que, sin embargo, se preparan a partir de MDI. Estas soluciones no son adecuadas por los motivos que se han mencionado anteriormente.
- 10 Por tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición preparaciones adecuadas como agente adherente de isocianuratos que contienen grupos isocianato, que contuvieran plastificantes sin ftalato que, sin embargo, en sus propiedades mecánicas, tales como, por ejemplo, poderes adherentes, alcanzasen el nivel de las preparaciones de agente adherente que contienen ftalato del documento WO 2005 70984 A1. Los isocianuratos que contienen grupos isocianato deben basarse en mezclas isoméricas del TDI disponibles a gran escala, particularmente debe evitarse el uso de 2,4-TDI puro por motivos económicos. Las preparaciones deben ser claras, su viscosidad debe ascender a 23 °C a < 30.000 mPas, preferentemente a < 20.000 mPas y el contenido de TDI libre (todos los isómeros), a < 1,0 % en peso, preferentemente a < 0,5 % en peso.
- 15 La solución del objetivo y, por tanto, objeto de la presente invención son preparaciones caracterizadas porque contienen A) del 15 al 50 % en peso de isocianuratos que contienen grupos isocianato, B) del 85 al 50 % en peso de benzoatos de *n*-o *iso*-alquilo y C) del 0,01 al 2 % en peso de bases de Mannich.
- 20 En una forma de realización preferente de la invención, las preparaciones contienen del 20 al 35 % en peso de isocianuratos que contienen grupos isocianato y del 80 al 65 % en peso de benzoatos de *n*- o *iso*-nonilo.
- 25 Para la preparación del componente A) se usan mezclas disponibles a gran escala compuestas esencialmente de 2,4-TDI y 2,6-TDI. Las mezclas son entremezclados de diisocianatotoluenos isoméricos que contienen del 65 al 95 % en peso de 2,4-diisocianatotolueno y del 5 al 35 % en peso de 2,6-diisocianatotolueno y se preparan con catálisis mediante catalizadores fenólicos que contienen grupos dialquilamino en ausencia de grupos hidroxilo y/o uretano alifáticos. Preferentemente, las mezclas isoméricas de TDI contienen del 75 al 85 % en peso de 2,4-TDI mezclado con el 15 al 25 % en peso de 2,6-TDI. Un ejemplo de estas mezclas isoméricas del TDI a usar preferentemente es el producto disponible en el mercado de Bayer Material Science AG Desmodur® T80.
- 30 Para la preparación del componente A) se consideran bases de Mannich como sistemas especiales de catalizadores C) para la iniciación y la aceleración de la reacción de trimerización que incluso a temperaturas mayores conducen a una inclusión selectiva de TDI. Tales sistemas de catalizador presentan grupos *N,N*-dialquilaminometilo unidos a aromáticos y grupos OH fenólicos (alquilo: cadena alquilo C1-C3 y/o cadena alquilenos con 1 a 18 átomos de carbono que están separados eventualmente por oxígeno o azufre).
- 35 Estos grupos pueden estar distribuidos en varias moléculas o estar colocados en uno o varios anillos aromáticos. Preferentemente se usan compuestos como sistemas de catalizador que contienen en una molécula grupos tanto hidroxilo como aminometilo.
- De forma particularmente preferente se usan sistemas cuyos grupos dialquilaminometilo C1-C3 están colocados en posición orto con respecto a los grupos hidroxilo aromáticos.
- 40 La síntesis de bases de Mannich adecuadas como catalizadores está descrita, por ejemplo, en los documentos DE 25 51 634 A1 y WO 2005 70984 A1. Las bases de Mannich a usar preferentemente son las basadas en fenol, *p*-isononilfenol o bisfenol A, que se obtienen mediante reacción con dimetilamina y formaldehído, por ejemplo, de acuerdo con el documento DE-A 2 452 531 o Synth.Comm. (1986), 16, 1401-9. Son particularmente preferentes las bases de Mannich a base de fenol o bisfenol A.
- 45 Los catalizadores C) a usar como bases de Mannich se usan como sustancia pura o disueltos preferentemente en varias porciones pequeñas o de forma continua.
- La preparación del componente A) tiene lugar mediante trimerización de las mezclas de diisocianato de acuerdo con procedimientos conocidos, tal como están descritos, por ejemplo, en el documento WO 2005 70984 A1.
- 50 La trimerización se lleva a cabo en presencia del componente de plastificante B). La reacción de trimerización se realiza en el intervalo de temperaturas de 40 a 140 °C, preferentemente de 40 a 80 °C. Cuando el contenido de TDI libre en la mezcla de reacción se encuentra por debajo del 1,0 % en peso, preferentemente por debajo del 0,5 % en peso, la trimerización se interrumpe mediante descomposición térmica del catalizador o incluso preferentemente mediante adición de un veneno de catalizador. El producto contiene entonces del 3 al 7 % en peso, preferentemente del 4,5 al 6 % de grupos isocianato.
- 55 Preferentemente se detiene la reacción de trimerización al final mediante adición de al menos un veneno de catalizador. Preferentemente se usan para esto venenos de catalizador de la serie de los ácidos protónicos, cloruros

de ácido o compuestos metilantes. De forma particularmente preferente se usan compuestos metilantes como venenos de catalizador, de forma particularmente preferente éster metílico de ácido toluenosulfónico. Las preparaciones de acuerdo con la invención contienen el o los venenos de catalizador del 0,02 al 4 % en peso, preferentemente del 0,1 al 2 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,2 al 1 % en peso.

- 5 El benzoato de *n*- o *iso*-alquilo a usar como plastificante en la preparación del componente B) contiene de acuerdo con la invención preferentemente < 0,1 % en peso de dialquilester de ácido ftálico y > 0,1 % de benzoato de *n*- o *iso*-alquilo. Los benzoatos de *n*- o *iso*-alquilo se pueden preparar mediante la esterificación de ácido benzoico con alcoholes alquílicos lineales o ramificados monofuncionales, preferentemente alcoholes de C7 a C10.

- 10 En una forma de realización particularmente preferente de la invención se usan como componente B) más de > 90 % en peso de benzoato de *n*- o *iso*-nonilo. Los alcoholes C9 requeridos para la síntesis son preferentemente nananoles de la serie *n*-nonanol, metil-isopropil-pentanol, metil-propil-pentanol, trimetilhexanol, etil-metil-hexanol, propilhexanol, dimetilheptanol, etilheptanol, metiloctanol.

Como componente B) es particularmente preferente una mezcla de benzoatos de *n*- e *iso*-nonanol, caracterizada porque está contenida solo una pequeña parte de benzoato de 3,5,5-trimetilhexanol.

- 15 Como componente B) es muy particularmente preferente una mezcla de benzoatos de *n*- e *iso*-nonanol, caracterizada porque está contenida una parte de menos del 10 % en moles de benzoato de 3,5,5-trimetilhexanol.

En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a preparaciones, caracterizadas porque las mismas contienen

- A) del 15 al 50 % en peso de isocianuratos que contienen grupos isocianato
 20 B) del 85 al 50 % en peso de benzoatos de *n*- o *iso*-alquilo C7-C10 y
 C) del 0,05 al 1 % en peso de bases de Mannich.

En una forma de realización particularmente preferente, la presente invención se refiere a preparaciones, caracterizadas porque las mismas contienen

- A) del 15 al 50 % en peso de isocianuratos que contienen grupos isocianato
 25 B) del 85 al 50 % en peso de benzoato de *n*- o *iso*-nonilo y
 C) del 0,1 al 0,5 % en peso de bases de Mannich.

En una forma de realización preferente adicional, la presente invención se refiere a preparaciones, caracterizadas porque las mismas contienen

- A) del 15 al 50 % en peso de isocianuratos que contienen grupos isocianato
 30 B) del 85 al 50 % en peso de benzoatos de *n*- o *iso*-alquilo C7-C10,
 C) del 0,01 al 2 % en peso de bases de Mannich y
 D) del 0,01 al 2 % en peso de veneno de catalizador.

- 35 Como aclaración se señala que en el alcance de la presente invención están comprendidos todas las definiciones y los parámetros indicados en la presente divulgación, en general o mencionados en intervalos preferentes, en combinaciones discrecionales.

- 40 Las preparaciones de acuerdo con la invención son líquidos claros de ligeramente amarillentos a amarillentos con una sorprendente estabilidad en almacenamiento, que incluso después de un almacenamiento de varias semanas no tienden ni a la cristalización ni a la formación de precipitados o separación de fases. Además se caracterizan incluso después del almacenamiento por un contenido extremadamente reducido de TDI libre, lo que es una ventaja particular debido al punto de ebullición relativamente bajo de este diisocianato toxicológicamente preocupante de las preparaciones de acuerdo con la invención.

- 45 Ya que las preparaciones adecuadas como agente adherente de isocianuratos que contienen grupos isocianato de acuerdo con el estado de la técnica se preparan del mejor modo mediante trimerización de diisocianatos en el plastificante y el desarrollo de la reacción de trimerización se ve influido no solo por el catalizador, sino también, por ejemplo, por el plastificante usado, la composición isomérica del TDI o compuestos que contienen por ejemplo grupos hidroxilo al mismo tiempo presentes, no era de esperar que precisamente la combinación esencial para la invención de plastificante, catalizador y cantidad máxima de 2,6-TDI con ausencia simultánea de compuestos hidroxilados se suministrase preparaciones de agente adherentes con las propiedades requeridas. En realidad, los ejemplos comparativos 1 a 6 indicados más adelante muestran que el objetivo en el que basa la presente invención no se puede resolver con cualquier plastificante sin fatalato.
 50

Sin embargo, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de las preparaciones de acuerdo con la invención, caracterizado porque se lleva a cabo la trimerización del componente A) en presencia del componente de plastificante B) y en presencia de al menos una base de Mannich que funciona como catalizador en el intervalo de temperaturas de 40 a 140 °C, preferentemente de 40 a 80 °C, y en cuanto el contenido de TDI libre en la mezcla de reacción se encuentra por debajo del 1,0 % en peso, preferentemente por debajo del 0,5 % en peso, se interrumpe la trimerización mediante descomposición térmica del catalizador o mediante adición de un veneno de catalizador. De acuerdo con la invención es preferente el uso de un veneno de catalizador para la finalización de la trimerización. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen preferentemente preparaciones de acuerdo con la invención que contienen entonces del 3 al 7 % en peso, preferentemente del 4,5 al 6 % en peso de grupos isocianato.

Las preparaciones de acuerdo con la invención son adecuadas como agente adherente para PVC plastificado y particularmente como aditivos adherentes para plastisoles de PVC. De forma particularmente ventajosa se usan las preparaciones de acuerdo con la invención como agente adherente entre sustratos de fibras químicas con grupos reactivos frente a grupos isocianato, tales como, por ejemplo, fibras de poliamida o poliéster, y plastisoles de PVC o masas fundidas de PVC blando. Evidentemente, con las soluciones de acuerdo con la invención se puede mejorar también la adherencia de PVC plastificado o plastisoles de PVC en sustratos planos, tales como, por ejemplo, en láminas.

Por tanto, un objetivo adicional de la presente invención es el uso de las preparaciones de acuerdo con la invención como agente adherente para agentes de revestimiento a base de PVC plastificado.

Con el uso de acuerdo con la invención de las preparaciones de acuerdo con la invención se puede proceder, por ejemplo, de tal manera que las preparaciones de acuerdo con la invención se apliquen sobre los sustratos a revestir de forma impresa, aplicada con rasqueta, de forma reticulada o de forma pulverizada o mediante inmersión. Dependiendo del artículo a producir se aplican sobre las superficies de sustrato pretratadas de este modo una o varias capas de PVC sin agente adherente, por ejemplo, como plastisoles o mediante revestimiento por extrusión o en masa fundida con cilindros o mediante laminación. De forma particularmente preferente, las preparaciones de acuerdo con la invención se pueden añadir también a un plastisol de PVC antes de su aplicación.

Las preparaciones de acuerdo con la invención se usan normalmente en cantidades tales que con respecto al PVC sin plastificante de la masa de revestimiento existen del 0,5 al 200 % en peso, preferentemente del 2 al 30 % en peso de isocianuratos que contienen grupos isocianato. Sin embargo, las soluciones de acuerdo con la invención se pueden usar también en cualquier otra cantidad adaptada al respectivo ámbito de aplicación.

La producción de las capas terminadas, es decir, la reacción de los grupos isocianato del agente adherente con el sustrato y la gelificación de la capa de PVC se realiza independientemente del tipo de la aplicación de forma habitual a temperaturas elevadas, aplicándose dependiendo de la composición de las capas de PVC temperaturas entre 110 y 210 °C.

Un objeto adicional de la presente invención son revestimientos y sustratos revestidos para materiales textiles o tejidos que se pueden obtener mediante el uso de las preparaciones de agente adherente que se han descrito anteriormente. Las preparaciones de acuerdo con la invención son adecuadas como agente adherente para revestimientos a base de PVC plastificado, particularmente para la producción de toldos, paneles publicitarios, pabellones hinchables y otras construcciones textiles, recipientes flexibles, tejados de pabellones, marquesinas, vestimentas protectoras, cintas transportadoras, alfombras de fibras flocadas o cuero sintético de espuma. Son particularmente adecuadas las preparaciones de acuerdo con la invención como aditivo adherente durante el revestimiento de sustratos con grupos reactivos frente a grupos isocianato, particularmente durante el revestimiento de hilos, esteras y tejidos de fibras de poliéster o poliamida.

Mediante los siguientes ejemplos se explica con más detalle la invención, sin que por ello deba darse lugar a una limitación de la invención.

Siempre que no se señale de otro modo, todas las partes e indicaciones en porcentaje se refieren al peso.

Como datos característicos de los productos se determinaron el contenido de sólidos (procedimiento de capa gruesa: tapa, 1 g de muestra, 1 h 125 °C horno de convección, base DIN EN ISO 3251), la viscosidad a 23 °C (viscosímetro rotacional VT550 de la empresa Haake GmbH, Karlsruhe) así como el contenido de TDI libre (cromatografía de gases, Hewlett Packard 5890 según DIN ISO 55956). La determinación del contenido de isocianato se realizó de acuerdo con EN ISO 11909.

Sustancias de partida

Desmodur[®] T80: mezcla isomérica de TDI del 80 % en peso de 2,4-TDI y el 20 % en peso de 2,6-TDI, Bayer Material Science AG.

Vestinol[®] 9 DINP: ftalato de diisononilo, Oxeno GmbH.

Vestinol[®] INB, benzoato de isononilo, Evonik.

Benzoflex[®] 2088: mezcla de dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de trietilenglicol y dibenzoato de dipropilenglicol, Velsicol Chemical Corp

Unimoll[®] AGF, acetato de glicerina acetilado, Lanxess Deutschland GmbH

- 5 Mesamoll[®] II: éster fenólico de ácido alcanosulfónico con $\leq 0,25$ % en peso de compuestos parafínicos volátiles, Lanxess Deutschland GmbH.

Preparación de catalizador: (de forma análoga según DE 24 52 532 A1): 94 partes en peso de fenol se calentaron con 692 partes de una solución acuosa de dimetilamina al 25 % y 408 partes en peso de una solución acuosa de formaldehído al 40 % durante 2 horas a 80 °C. Después del enfriamiento se separó la fase orgánica y se concentró por evaporación a 90 °C y 1,5 kPa (15 mbar). El residuo se disolvió en xileno y se ajustó a una concentración de bases de Mannich del 80 %. Las indicaciones de cantidades en los siguientes ejemplos se refieren a esta solución de catalizador.

Ejemplo comparativo 1 (no de acuerdo con la invención)

- 15 180 partes de Desmodur[®] T80 se trimerizaron a 50 °C en 504 partes de Vestinol[®] 9 DINP con 2,9 partes de la solución de catalizador. Después de 84 horas se interrumpió la reacción mediante adición de 4,7 partes de éster metílico de ácido toluenosulfónico y se continuó agitando durante tres horas de 60 a 70 °C. Se obtuvo una solución clara con un contenido de isocianato del 4,7 %, una viscosidad a 23 °C de 5.700 mPas y un contenido de TDI libre del 0,16 %.

Ejemplo comparativo 2 (no de acuerdo con la invención)

- 20 180 partes de Desmodur[®] T80 se trimerizaron a 55 °C en 378 partes de Vestinol[®] 9 DINP con 1,6 partes de la solución de catalizador. Después de 72 horas se interrumpió la reacción mediante adición de 2,6 partes de éster metílico de ácido toluenosulfónico y se continuó agitando durante tres horas de 60 a 70 °C. Se obtuvo una solución clara con un contenido de isocianato del 5,53 %, una viscosidad a 23 °C de 41.400 mPas y un contenido de TDI libre del 0,14 %.

- 25 **Ejemplo comparativo 3** (no de acuerdo con la invención)

180 partes de Desmodur[®] T80 se trimerizaron a 50 °C en 415 partes en Benzoflex[®] 2088 con 0,7 partes de la solución de catalizador. Después de 84 horas se interrumpió la reacción mediante adición de 1,7 partes de éster metílico de ácido toluenosulfónico y se continuó agitando durante tres horas de 60 a 70 °C. Se obtuvo una solución clara con un contenido de isocianato del 4,8 %, una viscosidad a 23 °C de > 200.000 mPas y un contenido de TDI libre del 1,09 %.

Ejemplo comparativo 4 (no de acuerdo con la invención)

- 35 180 partes de Desmodur[®] T80 se trimerizaron a 55 °C en 504 partes de Mesamoll[®] II con 2,9 partes de la solución de catalizador. Después de 72 horas se interrumpió la reacción mediante adición de 4,7 partes de éster metílico de ácido toluenosulfónico y se continuó agitando durante tres horas de 60 a 70 °C. Se obtuvo una solución clara con un contenido de isocianato del 4,8 %, una viscosidad a 23 °C de 11.600 mPas y un contenido de TDI libre del 0,25 %.

Ejemplo comparativo 5 (no de acuerdo con la invención)

- 40 180 partes de Desmodur[®] T80 se trimerizaron a 55 °C en 378 partes de Mesamoll[®] II con 1,5 partes de la solución de catalizador. Después de 72 horas se interrumpió la reacción mediante adición de 2,6 partes de éster metílico de ácido toluenosulfónico y se continuó agitando durante tres horas de 60 a 70 °C. Se obtuvo una solución clara con un contenido de isocianato del 5,31 %, una viscosidad a 23 °C de > 300.000 mPas y un contenido de TDI libre del 0,15 %.

Ejemplo comparativo 6 (no de acuerdo con la invención)

- 45 180 partes de Desmodur[®] T80 se trimerizaron a 55 °C en 378 partes de Unimoll[®] AGF con 1,5 partes de la solución de catalizador. Después de 72 horas se interrumpió la reacción mediante adición de 2,6 partes de éster metílico de ácido toluenosulfónico y se continuó agitando durante tres horas de 60 a 70 °C. Se obtuvo una solución clara con un contenido de isocianato del 4,9 %, una viscosidad a 23 °C de > 35.400 mPas y un contenido de TDI libre del 0,42 %.

El ejemplo comparativo 1 se corresponde con el ejemplo 2 del documento EP 1 711 546 A1 y sirve para poder comparar las propiedades de las preparaciones de agente adherente de acuerdo con la invención con el estado de la técnica. El ejemplo comparativo 2 muestra que el aumento del contenido de trimeros de TDI a aproximadamente el 32 % con el uso de un plastificante no de acuerdo con la invención conduce a un aumento prohibitivo de la viscosidad. Como muestran además los ejemplos comparativos 1 a 6 no de acuerdo con la invención, la selección del disolvente tiene una influencia decisiva sobre el resultado de la trimerización. De este modo, la combinación

deseada de propiedades mediante el uso de los plastificantes sin ftalato descritos en el estado de la técnica no se puede alcanzar o solo si la concentración de trímeros de TDI no sobrepasa aproximadamente el 27 %. Los agentes adherentes debido a su alta viscosidad ya no se pueden procesar o producen debido a su concentración excesivamente baja de trímeros de TDI poderes adherentes demasiado bajos. (Véase más adelante).

5 **Ejemplo 1** (de acuerdo con la invención)

180 partes de Desmodur[®] T80 se trimerizaron a 55 °C en 378 partes de Vestinoll[®] INB con 1,5 partes de la solución de catalizador. Después de 72 horas se interrumpió la reacción mediante adición de 2,6 partes de éster metílico de ácido toluenosulfónico y se continuó agitando durante tres horas de 60 a 70 °C. Se obtuvo una solución clara con un contenido de isocianato del 5,43 %, una viscosidad a 23 °C de 11.040 mPas y un contenido de TDI libre del 0,31 %.

10 **Examen de la técnica de aplicación y resultados del examen:**

En un sistema de examen cercano a la práctica se dotaron tejidos de poliéster de un revestimiento de agente adherente/plastisol de PVC. A continuación se determinó el poder adherente de este revestimiento con una tira de ensayo normalizada. Para esto, con una rasqueta se dotaron tejidos de poliéster de una capa adherente que contiene agente adherente y una capa de cubrimiento sin agente adherente con composición por lo demás igual. Estos revestimientos se gelificaron en un horno térmico y se suministraron al examen adicional. Durante el examen del poder adherente se superpusieron dos tiras de ensayo (lado de PVC sobre lado de PVC), se prensaron a presión reducida y se examinaron mediante una máquina de tracción.

Equipos de examen:

Báscula: precisión mínima 0,1 g

20 Agitador: agitador de barra de altas revoluciones

Mathisofen Labcoater de la empresa Mathis AG Zürich

Máquina de tracción Ametec LR5 K plus

Tejido de poliéster: poliéster 1100 dtex L 9/9 Z 60 tejido convencional

Para el examen se usaron muestras de tejido de aproximadamente 40 x 25 cm de tamaño.

25 **Composición del plastisol de PVC:**

70 P Pastas PVC; Vestolit[®] B 7021 Ultra; Vestolit GmbH; Marl

30 P Pastas PVC Vestolit[®] E 7031; Vestolit GmbH; Marl

33 P ASEP plastificante Mesamoll[®]; Lanxess Deutschland GmbH

33 P DINP plastificante Vestinol[®] 9; Evonik Oxeno GmbH, Marl

30 10 P creta Durcal[®] 5; Omya GmbH; Colonia

2,5 P estabilizante Mark[®] BZ 513; Crompton Vinyl Additives GmbH; Lampertheim

1,5 P dióxido de titanio Kronos[®] 2220; Kronos Titan GmbH; Leverkusen

(P = Partes)

Cuerpo de examen:

1. Capa de adherencia aproximadamente 120 g/m² 140 °C / 2 min

2. Capa de cubrimiento aproximadamente 120 g/m² 140 °C / 2 min

35

Los cuerpos de examen se prensaron durante 2 min a 180 °C y se soldaron.

Dimensión: 5 cm de anchura x 25 cm longitud) en dirección de trama de hilo

Comprobación con máquina de tracción Ametec LR5 K plus

40 Para la producción del plastisol de PVC se mezclaron las sustancias de partida indicadas en el capítulo "composición del plastisol de PVC" en una mezcladora de la empresa Drais con agitación durante 2,5 horas a máxima velocidad de giro, con refrigeración con agua y al vacío.

Capa adherente:

5 Mediante estas muestras se determinaron entonces los poderes adherentes mediante una máquina de tracción del tipo Lloyd M 5 K. Los valores obtenidos del poder adherente indican la fuerza en Newton que es necesaria para desprender 10 cm del revestimiento del tejido de soporte (ensayo de peladura). Los valores indicados en la tabla se obtuvieron mediante promediado de al menos tres mediciones individuales.

10 Tal como muestran los resultados de medición de los ejemplos 1 y 2, el uso de las preparaciones de agente adherente sin ftalato de acuerdo con la invención proporciona mayores valores de poder adherente de lo que se alcanzan con la preparación de agente adherente que contiene ftalato del estado de la técnica (ejemplo comparativo 1 y 2). Los agentes adherentes de los ejemplos comparativos 2, 3, 5 y 6 no eran adecuados para el procesamiento posterior, ya que los mismos eran demasiado viscosos (ejemplos comparativos 3 y 5) o demasiado difíciles de procesar (ejemplos comparativos 2 y 6) y en todos, también en el ejemplo comparativo 4, la adherencia era insuficiente para obtener revestimientos homogéneos.

Resultados de examen:

Ejemplo		Viscosidad	Eficacia
Ejemplo comparativo 1	no de acuerdo con la invención	5.700 mPas	153
Ejemplo comparativo 2	no de acuerdo con la invención	41.400 mPas	156
Ejemplo comparativo 3	no de acuerdo con la invención	>200.000 mPas	No comprobable
Ejemplo comparativo 4	no de acuerdo con la invención	11.600 mPas	137
Ejemplo comparativo 5	no de acuerdo con la invención	>300.000 mPas	No comprobable
Ejemplo comparativo 6	no de acuerdo con la invención	>35.000 mPas	133
Ejemplo 1	de acuerdo con la invención	11.000 mPas	180

REIVINDICACIONES

1. Preparaciones, **caracterizadas porque** las mismas contienen
 - A) del 15 al 50 % en peso de isocianuratos que contienen grupos isocianato,
 - B) del 85 al 50 % en peso de benzoatos de *n*- o *iso*-alquilo y
 - C) del 0,01 al 2 % en peso de bases de Mannich.
2. Preparaciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** contienen del 20 al 35 % en peso de isocianuratos que contienen grupos isocianato y del 80 al 65 % en peso de benzoatos de *n*- o *iso*-nonilo.
3. Preparaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas porque** los isocianuratos que contienen grupos isocianato se preparan a partir de una mezcla de diisocianatotoluenos isoméricos que contiene del 65 al 95 % en peso de 2,4-diisocianatotolueno y del 5 al 35 % en peso de 2,6-diisocianatotolueno con catálisis mediante catalizadores fenólicos que contienen grupos dialquilamino y en ausencia de grupos hidroxilo y/o uretano alifáticos.
4. Preparaciones de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** los benzoatos de *n*- o *iso*-alquilo contienen >90 % de benzoato de *n*- o *iso*-nonilo.
5. Uso de preparaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 como agente adherente para agentes de revestimiento a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** los agentes de revestimiento se usan para la producción de sustratos.
7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** los sustratos revestidos se usan como toldos, paneles publicitarios, pabellones hinchables y otras construcciones textiles, recipientes flexibles, tejados de pabellones, marquesinas, vestimentas protectoras, cintas transportadoras, alfombras de fibras flocadas o cuero sintético de espuma.
8. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado porque** los sustratos tienen un armazón de base a base de materiales textiles o tejidos.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** en el caso de los tejidos se trata de tejidos textiles de poliéster o poliamida.
10. Procedimiento para producir las preparaciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se lleva a cabo la trimerización del componente A) en presencia del componente de plastificante B) y en presencia de al menos una base de Mannich que funciona como catalizador en el intervalo de temperaturas de 40 a 140 °C y en cuanto que el contenido de TDI libre en la mezcla de reacción se encuentra por debajo del 1,0 % en peso, se interrumpe la trimerización mediante descomposición térmica del catalizador o mediante adición de un veneno de catalizador.