(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 496 890**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/02	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)
C08K 5/10	(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: **28.07.2011** **E 11743495 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014** **EP 2601232**

(54) Título: **Preparaciones de isocianurato libres de ftalato**

(30) Prioridad:

02.08.2010 DE 102010033061

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.09.2014

(73) Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (50.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE y
BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (50.0%)

(72) Inventor/es:

AUGUSTIN, THOMAS y
SANDERS, JOSEF

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 496 890 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 libres de ftalato

La presente invención se refiere a nuevas preparaciones de baja viscosidad, pobres en monómeros, a partir de isocianurato que contiene grupos isocianato exclusivamente a base de 2,4-diisocianatotolueno y plastificantes libres de ftalato, a su uso como agente adherente para agentes de recubrimiento a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC), así como a recubrimientos y sustratos recubiertos.

Se conoce mejorar la adhesividad de PVC plastificado sobre sustratos por que al PVC plastificado se le añade un agente adherente que contiene grupos isocianato. Una adhesividad mejorada de este tipo es importante por ejemplo cuando deben producirse materiales textiles sintéticos dotados de un revestimiento de PVC. Como agente adherente se utilizan preferentemente isocianuratos que contienen grupos isocianato, que pueden producirse mediante oligomerización, en particular trimerización, a partir de diisocianatos. Para ello se utilizan normalmente como diisocianatos las mezclas comercialmente muy disponibles de los diisocianatotoluenos (TDI) isoméricos, que se componen principalmente por 2,4-diisocianatotolueno (2,4-TDI) y 2,6-diisocianatotolueno (2,6-TDI). Estos pueden convertirse de manera sencilla casi por completo en isocianuratos que contienen grupos isocianato. La reacción casi completa es necesaria por motivos de la seguridad en el trabajo y del producto, por lo que el contenido residual en diisocianatos en la preparación de agente adherente se mantiene por debajo del 1,0 % en peso, preferentemente por debajo del 0,5 % en peso. Son menos adecuados los diisocianatodifenilmetanos (MDI) igualmente muy disponibles, que pueden trimerizarse con mayor dificultad en comparación con TDI y, de este modo, pueden llevar a un contenido residual en diisocianatos indeseablemente elevado. Además, los isocianuratos que contienen grupos isocianato a base de MDI muestran una escasa solubilidad y tienden a la cristalización.

Los isocianuratos que contienen grupos isocianato pueden manipularse como agente adherente sobre todo cuando se emplean en forma de una solución en un plastificante. La producción de los isocianuratos que contienen grupos isocianato a partir de TDI se lleva a cabo de manera práctica, así mismo, en el plastificante usado. Los agentes adherentes de este tipo y preparaciones de agente adherente que contienen plastificante, su producción y su uso se describen 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, al mezclarse con el PVC en sí duro y quebradizo, dan como resultado un material blando, viscoso, el denominado PVC plastificado. 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, en parte por encima del 50 % en peso del PVC plastificado. El plastificante puede separarse superficialmente en condiciones de uso o pasar por encima de materiales adyacentes. En el caso del uso de PVC plastificado existe por lo tanto el riesgo de una contaminación de seres humanos y del medio ambiente con el plastificante. Sobre la base de esta problemática, en los últimos tiempos se requiere cada vez más que los plastificantes usados sean inofensivos para los seres humanos y que no sean bioacumulables.

De acuerdo con la directriz vigente en la Unión Europea 2005/84/EG ya no está permitido el uso en juguetes o en artículos para bebés de por ejemplo los plastificantes ftalato de di(2-etilhexilo), ftalato de dibutilo y ftalato de bencilbutilo y ya no está permitido el uso en juguetes o artículos para bebés, que pueden ser llevados a la boca por los niños, los plastificantes ftalato de diisononilo, ftalato de diisodecilo y ftalato de di-n-octilo. A la vista de estas limitaciones, que para algunos consumidores pueden parecer poco claras y desconcertantes, muchos fabricantes pasan a prescindir generalmente de todos los plastificantes que contienen ftalato en la producción de PVC plastificado. Por lo tanto existe una necesidad de plastificantes libres de ftalato que, con respecto a la procesabilidad y las propiedades útiles, alcancen el nivel de rendimiento de los plastificantes que contienen ftalato.

Como plastificantes libres de ftalato se designan en relación con la presente invención aquellos plastificantes que no contienen ningún éster dialquílico de ácido ftálico, en particular plastificantes, que contienen más del 0,1 % en peso de éster dialquílico de ácido ftálico.

Se requiere también ahora que las preparaciones de agente adherente que contienen plastificante prescindan de plastificantes que contienen ftalato, en particular para aplicaciones sensibles tales como juguetes o artículos para bebés. Existe por lo tanto una gran necesidad de preparaciones de agente adherente, que no contengan ningún ftalato pero que, no obstante, presenten las buenas propiedades de adherencia de preparaciones de agente adherente que contienen ftalato del estado de la técnica. Además se requiere que las preparaciones sean transparentes y estén libres de sólidos, que no contengan disolventes volátiles y que para una procesabilidad adecuada presenten una viscosidad a 23 °C inferior a 30.000 mPas, preferentemente inferior a 20.000 mPas. El contenido residual en diisocianatos ascenderá a menos del 1,0 % en peso, preferentemente a menos del 0,5 % en peso. Sin embargo, recientemente, tales contenidos residuales se consideran críticos para aplicaciones sensibles. Una combinación de todas estas propiedades de producto no se ha descrito hasta el momento en el estado de la técnica, así tampoco en el documento DE 10 2007 034 977 A1.

De este modo, las preparaciones de agente adherente a base de ftalato de diisononilo descritas en el documento WO 2005 70984 A1 ya no son adecuadas para aplicaciones sensibles. En el documento DE 25 51 634 A1 y el documento EP 1 378 529 A1 se defiende que isocianuratos que contienen grupos isocianato a base de TDI adecuados como agente adherente pueden producirse en cualquier disolvente, entre ellos también en plastificantes libres de ftalato. Los ejemplos comparativos expuestos más adelante muestran sin embargo que, en modo alguno todos los plastificantes libres de ftalato llevan a preparaciones de agente adherente, que satisfacen los requisitos descritos. Esto es válido también para los plastificante a base de éster de ácido alquilsulfónico del fenol (ASE) descritos en el documento DE 10 2007 034 977, que se comercializan con el nombre comercial Mesamoll®. El documento DE 30 41 732 A1 describe disoluciones de isocianuratos que contienen grupos isocianato adecuadas como agente adherente, que no obstante se producen a partir de MDI. Estas disoluciones no son adecuadas por los motivos mencionados anteriormente.

El documento EP 0 150 803 A2 da a conocer mezclas de plastisol de PVC que contienen aditivos promotores de la adhesión para fines de recubrimiento, a base de A) plastisoles de PVC y B) poliisocianatos y plastificantes y/o compuestos de polihidroxilo compatibles con plastisol de PVC, de alto peso molecular, ligeramente ramificados con puntos de fusión por debajo de 60 °C. El ejemplo 1 del documento EP 0 150 803 A2 describe la producción de esta preparación: se suspenden 56 g de un 2,4-diisocianatotolueno trimerizado, libre de monómeros (poliisocianurato con un contenido de NCO del 15,5 %) en forma de un polvo finamente molido en 100 g de ftalato de dioctilo como plastificante.

Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar preparaciones de isocianuratos que contienen grupos isocianato adecuadas como agente adherente, que si bien contienen plastificantes libres de ftalato, en cambio alcancen en sus propiedades mecánicas, tales como por ejemplo fuerzas adhesivas, el nivel de las preparaciones de agente adherente que contienen ftalato del documento WO 2005 70984 A1 y que, al mismo tiempo, presenten un contenido residual en TDI lo más bajo posible con una viscosidad procesable.

Solución del objetivo y por lo tanto objeto de la presente invención son preparaciones, caracterizadas por que contienen

A) del 15 al 50 % en peso de isocianurato que contiene grupos isocianato

B) del 84,99 al 49,99 % en peso de monobenzoatos de n- o iso-alquilo y

C) un contenido residual en 2,4-TDI en el intervalo del 0,01 al 0,099 % en peso y presentan una viscosidad en el intervalo de 5.000 -18.000 mPas/23 °C (incluidos los valores de extremo), con la condición de que

i) el isocinanurato que contiene grupos isocianato se genere exclusivamente mediante trimerización de 2,4-diisocianatotolueno y

ii) la suma de todos los porcentajes en peso de como resultado el 100 %.

En una forma de realización preferida pueden estar contenidas también sustancias adicionales, de manera especialmente preferente catalizadores, venenos catalíticos.

En una forma de realización preferida de la invención se utilizan benzoatos de n- o iso-nonilo como monobenzoatos de n- o iso-alquilo.

En una forma de realización preferida de la presente invención las preparaciones de acuerdo con la invención presentan una viscosidad en el intervalo de 7.000 a 16.000 mPas/23 °C (incluidos los valores de extremo), de manera especialmente preferente en el intervalo de 8.000 a 14.000 mPas/23 °C (incluidos los valores de extremo).

En una forma de realización preferida de la presente invención las preparaciones de acuerdo con la invención presentan un contenido residual en 2,4-TDI del 0,01 al 0,099 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 0,05 % en peso (incluidos en cada caso los valores de extremo).

Para la producción del componente A) se usa exclusivamente 2,4-TDI. En una forma de realización preferida se utiliza 2,4-TDI con un grado de pureza ≥ 99,5 % en peso. En una forma de realización especialmente preferida el 2,4-TDI que va a utilizarse presentan adicionalmente una viscosidad en el intervalo de 2,9 a 3,1 mPa•s, en particular de 3 mPa•s (medido de acuerdo con la norma DIN 53015). En una forma de realización muy especialmente preferida, el 2,4-TDI que va a utilizarse presenta adicionalmente aún una densidad de 1,20-1,25 g/ml, en particular de 1,22 g/ml (medido de acuerdo con la norma DIN 51757). El 2,4-TDI que va a usarse de acuerdo con la invención es por ejemplo el producto Desmodur® T100 que puede obtenerse comercialmente en la empresa Bayer Material Science AG.

Para la producción del componente A) se tiene en cuenta al menos una base de Mannich como catalizador para la iniciación y la aceleración de la reacción de trimerización del 2,4-TDI, que también a temperaturas más altas lleva a

una incorporación selectiva de 2,4-TDI. Tales sistemas de catalizador presentan grupos OH fenólicos y grupos N,N-dialquilaminometilo unidos en compuestos aromáticos (alquilo: cadenas de alquilo C1-C3 y/o cadenas de alquileno con 1 a 18 átomos de carbono, que opcionalmente están separados por oxígeno o nitrógeno).

Estos grupos pueden estar distribuidos en varias moléculas, o pueden estar situados en uno o varios anillos aromáticos. Preferentemente se utilizan compuestos como sistemas de catalizador que contienen tanto grupos hidroxilo como grupos aminometilo en una molécula.

De manera especialmente preferente se utilizan sistemas cuyos grupos dialquil (C1-C3)-aminometilo están situados en posición orto con respecto a los grupos hidroxilo aromáticos.

Las síntesis de bases de Mannich adecuadas como catalizadores se describe por ejemplo en el documento DE 25 51 634 A1 y el documento WO 2005 70984 A1. Bases de Mannich que van a utilizarse preferentemente son aquellas a base de 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.Commun. (1986), 16, 1401-9. Se prefieren en particular bases de Mannich a base de fenol o bisfenol A.

Los catalizadores que van a utilizarse como bases de Mannich se utilizan como sustancia pura o disueltos, preferentemente en varias porciones pequeñas o de manera continua.

La producción del componente A) se produce mediante trimerización del 2,4-diisocianatotolueno (2,4-TDI) de acuerdo con procedimientos conocidos, tal como se describen por ejemplo en el documento WO 2005 70984 A1.

La trimerización se lleva a cabo en presencia del componente plastificante B). La reacción de trimerización tiene lugar en el intervalo de temperatura de 40 a 140 °C, preferentemente de 40 a 80 °C. Cuando el contenido de 2,4-TDI libre en la mezcla de reacción se encuentra por debajo del 0,1 % en peso, la trimerización se interrumpe mediante descomposición térmica del catalizador o también preferentemente mediante adición de un veneno catalítico. El producto contiene entonces del 3 al 7 % en peso, preferentemente del 4,5 al 6 % en peso de grupos isocianato.

Preferentemente la reacción de trimerización se detiene al final mediante adición de al menos un veneno catalítico. Preferentemente se utilizan para ello venenos catalíticos de la serie de los ácidos protónicos, cloruros de ácido o compuestos de metilación. De manera especialmente preferente se utilizan fosfatos de alquilo, en particular fosfato de dibutilo, o éster metílico del ácido toluenosulfónico. Las preparaciones de acuerdo con la invención contienen el o los veneno(s) catalítico(s) preferentemente en del 0,02 al 4 % en peso, de manera especialmente preferente en del 0,1 al 2 % en peso, de manera muy especialmente preferente en del 0,2 al 1 % en peso.

El monobenzoato de n- o iso-alquilo del componente B) que va a utilizarse como plastificante en la preparación de acuerdo con la invención contiene preferentemente < 0,1 % en peso de éster dialquílico de ácido ftálico y ≥ 50 % en peso de monobenzoato de n- o iso-alquilo. Los monobenzoatos de n- o iso-alquilo se producen mediante la esterificación de ácido benzoico con alcoholes alquílicos monofuncionales lineales o ramificados, preferentemente alcoholes C7 a C10.

En una forma de realización especialmente preferida de la invención se utiliza como componente B) más del > 90 % en peso de benzoato de n- o iso-nonilo. Los alcoholes C9 necesarios para la síntesis de los compuestos del componente B) son preferentemente nonanoles de la serie n-nonanol, metilisopropil-pentanol, metil-propil-pentanol, trimetilhexanol, etil-metil-hexanol, propilhexanol, dimetilheptanol, etilheptanol, metiloctanol.

Se prefiere especialmente como componente B) una mezcla de n- y iso-nonanolbenzoatos, caracterizada por que está contenido sólo un pequeño porcentaje de 3,5,5,-trimetilhexanol-benzoato.

Se prefiere de manera muy especialmente preferente como componente B) una mezcla de n- y iso-nonanolbenzoatos, caracterizada por que está contenido un porcentaje de < 10 % en moles de 3,5,5-trimetilhexanol-benzoato.

A diferencia del documento EP 1378 529 A1 la reacción de acuerdo con la invención del 2,4-TDI para dar el isocianurato que contiene grupos isocianato se lleva a cabo en ausencia de un disolvente, es decir sin disolvente.

Disolventes en el sentido de la presente invención son compuestos orgánicos volátiles, los denominados VOC (*volatile organic compounds*) o VVOC (*very volatile organic compounds* (compuestos orgánicos muy volátiles)). Para la definición de los VOC véase http://de.wikipedia.org/wiki/F1 %C3 %BCchtige_organische-Verbindungen.

En el sentido de la presente invención son disolventes compuestos orgánicos, que de acuerdo con la directriz 1999/13/EG del 11 de marzo de 1999, tienen a 293,15 grados Kelvin una presión de vapor de 0,01 KPa o más y en las condiciones de uso respectivas presentan una volatilidad correspondiente o que, de acuerdo con la directriz 2004/42/EG del 24 de abril de 2004, presentan un punto de ebullición inicial de como máximo 250 °C a una presión estándar de 101,3 kPa.

Disolventes en el sentido de la presente invención son en particular diluyentes y solventes habituales en la química del poliuretano, tales como por ejemplo tolueno, xileno, ciclohexano, clorobenceno, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de etilglicol, acetato de pentilo, acetato de hexilo, acetato de metoxipropilo, tetrahidrofurano, dioxano, acetona, N-metilpirrolidona, metiletilcetona, aguarrás mineral, compuestos aromáticos sustituidos superiores, tales como por ejemplo con el nombre Solvent Naphtha®, Solvesso®, Shellsol®, Isopar®, Nappar® y Diasol® en el mercado, benceno de corte, tetralina, decalina y alcanos con más de 6 átomos de carbono, así como mezclas de disolventes de este tipo.

En una forma de realización preferida las preparaciones de acuerdo con la invención debido al procedimiento de producción contienen además de A), B) y C) también del 0,01 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05 al 1 % en peso de base(s) de Mannich o sus productos de descomposición y/o del 0,01 al 2 % en peso de veneno catalítico.

Para la aclaración ha de señalarse que el contexto de esta invención abarca todas las definiciones y parámetros expuestos, generales o en intervalos preferidos en cualquier combinación.

Las preparaciones de acuerdo con la invención son líquidos claros, ligeramente amarillentos a amarillentos con suficiente estabilidad en almacenamiento sorprendente, que después de un almacenamiento de varias semanas tienden o bien a cristalización o bien a la formación de precipitaciones o separación de fases. Además se caracterizan también tras almacenamiento por un contenido extraordinariamente bajo en 2,4-TDI libre, lo que debido al punto de ebullición relativamente bajo de este diisocianato toxicológicamente preocupante es una ventaja particular de las preparaciones de acuerdo con la invención.

Dado que las preparaciones adecuadas como agente adherente de isocianuratos que contienen grupos isocianato de acuerdo con el estado de la técnica se producen del mejor modo mediante trimerización de diisocianatos en el plastificante y la evolución de la reacción de trimerización no se ve afectada sólo por el catalizador, sino también por ejemplo por el plastificante utilizado, no cabía esperar que se suministren precisamente la combinación esencial para la invención de plastificante, catalizador y el uso exclusivo de preparaciones de agente adherente 2,4-TDI con las propiedades requeridas. De hecho, los ejemplos comparativos 1 a 8 indicados a continuación muestran que el objetivo en el que se basa esta invención no puede resolverse con cualquier mezcla de isómeros de TDI que contienen 2,6-TDI y plastificante libre de ftalato.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de las preparaciones de acuerdo con la invención, caracterizado por que la trimerización del 2,4-TDI que va a utilizarse exclusivamente para dar el componente A) se lleva a cabo en presencia del componente plastificante B) sin disolvente y en presencia de al menos una base de Mannich que funciona como catalizador en el intervalo de temperatura de 40 a 140 °C, preferentemente de 40 a 80 °C y tan pronto como el contenido de 2,4-TDI libre en la mezcla de reacción se encuentre por debajo del 0,1 % en peso, se interrumpe la trimerización con desactivación completa o parcial del catalizador mediante descomposición térmica del catalizador o mediante adición de al menos un veneno catalítico.

Preferentemente en el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza la base de Mannich que va a utilizarse como catalizador en del 0,01 al 2,0 % en peso.

Preferentemente en el procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan como veneno catalítico aquellos de las serie de los ácidos protónicos, cloruros de ácido o compuestos de metilación, de manera especialmente preferente fosfato de dibutilo o éster metílico del ácido toluenosulfónico.

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.

En una forma de realización preferida las preparaciones de acuerdo con la invención contienen en los monobenzoatos de n- o iso-alquilo > 90 % en peso de benzoatos de n- o iso-nonilo.

En una forma de realización especialmente preferida las preparaciones de acuerdo con la invención contienen del 20 al 35 % en peso de isocianurato que contiene grupos isocianato y del 79,99 al 64,99 % en peso de monobenzoatos de n- o iso-alquilo, preferentemente benzoatos de n- o iso-nonilo.

Las preparaciones de acuerdo con la invención son adecuadas como agente adherente para PVC plastificado y en particular como aditivos promotores de la adhesión para plastisoles de PVC. De manera especialmente ventajosa las preparaciones de acuerdo con la invención se usan como agente adherente entre sustratos de fibras químicas con grupos reactivos frente a grupos de isocianato, tales como por ejemplo fibras de poliamida o de poliéster, y plastisoles de PVC o masas fundidas de PVC blandas. Naturalmente con las soluciones de acuerdo con la invención puede mejorarse también la adherencia de PVC plastificado o plastisoles de PVC en sustratos planos, tales como por ejemplo en láminas.

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

En el caso del uso de acuerdo con la invención de las preparaciones de acuerdo con la invención puede procederse por ejemplo de modo que las preparaciones de acuerdo con la invención se estampen, se aplique con rasqueta o se pulvericen o se apliquen mediante inmersión sobre los sustratos que van a recubrirse. En función de los artículos que van a producirse se aplican sobre las superficies de sustrato así pretratadas una o varias capas de PVC libres de agente adherente, por ejemplo como plastisoles o mediante recubrimientos por laminación por extrusión o en fundido o mediante laminación. De manera especialmente preferente las preparaciones de acuerdo con la invención pueden añadirse también a un plastisol de PVC antes de su aplicación.

Las preparaciones de acuerdo con la invención se utilizan normalmente en cantidades tales que, con respecto a la masa de recubrimiento, se encuentre del 0,5 al 200 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso de isocianuratos que contienen grupos isocianato. Las disoluciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse sin embargo también en cualquier otra cantidad adaptada al campo de aplicación respectivo.

La producción de las capas acabadas, es decir, la reacción de los grupos isocianato del agente adherente con el sustrato y la gelificación de la capa de PVC, tiene lugar independientemente del tipo de aplicación de manera habitual a temperaturas más altas, empleándose en función de la composición de las capas de PVC temperaturas entre 110 y 210 °C.

Un objeto adicional de la presente invención son recubrimientos y sustratos recubiertos para materiales textiles o tejidos, que pueden obtenerse con el uso de las preparaciones de agente adherente descritas anteriormente. Las preparaciones de acuerdo con la invención son adecuadas como agente adherente para recubrimientos a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC), en particular para la producción de lonas, carteles publicitarios, pabellones hinchables y otras construcciones textiles, recipientes flexibles, tejados de carpas, toldos, ropa de protección, cintas transportadoras, alfombras flocadas o cuero artificial espumado. Son especialmente adecuadas las preparaciones de acuerdo con la invención como aditivos promotores de la adhesión durante el recubrimiento de sustratos con grupos reactivos frente a grupos isocianato, en particular durante el recubrimiento de hilos, esteras y tejidos de fibras de poliéster o de poliamida.

Por este motivo la presente invención se refiere también a agentes de recubrimiento, preferentemente a base de poli(cloruro de vinilo), caracterizados por que se utiliza una preparación de acuerdo con la invención.

Por medio de los siguientes ejemplos se explica en detalle la invención, sin que de esta manera se provoque una limitación de la invención.

Siempre que no se indique lo contrario, todas las partes y datos de porcentaje se refieren al peso.

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

Materiales de partida

Desmodur® T80: mezcla de isómeros de 2,4-diisocianatotolueno y 2,6-diisocianatotolueno (80:20) Bayer MaterialScience AG

Desmodur® T100: 2,4-diisocianatotolueno, 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 glicerol acetilado, Lanxess Alemania GmbH.

Mesamoll® II: fenoléster de ácido alcanosulfónico con ≤ 0,25 % en peso de compuestos parafínicos volátiles, Lanxess Alemania GmbH.

Producción de catalizador: (de manera análoga al documento DE 24 52 532 A1): 94 partes en peso de fenol se calentaron hasta 80 °C con 692 partes en peso de una solución acusa de dimetilmina al 25 % y 408 partes en peso

de una solución acuosa de formaldehído al 40 % durante dos horas. Después de enfriar se separó la fase orgánica y se concentró por ebullición a 90 °C y 15 mbar. El residuo se disolvió en xileno y se ajustó a una concentración de base de Mannich del 80 %. Los datos de cantidades en los siguientes ejemplos se refieren a esta solución de catalizador.

Ejemplo comparativo 1 (no de acuerdo con la invención)

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

Ejemplo comparativo 2 (no de acuerdo con la invención)

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

Ejemplo comparativo 3 (no de acuerdo con la invención)

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

Ejemplo comparativo 4 (no de acuerdo con la invención)

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

Ejemplo comparativo 5 (no de acuerdo con la invención)

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

Ejemplo comparativo 6 (no de acuerdo con la invención)

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

Ejemplo comparativo 7 (no de acuerdo con la invención)

180 partes en peso de Desmodur® T80 se trimerizaron a 55 °C en 378 partes en peso de Vestinol® INB con 1,5 partes en peso de la solución de catalizador. Después de 54 horas se interrumpió la reacción mediante adición de 3,4 partes en peso fosfato de dibutilo y se agitó posteriormente a de 60 a 70 °C durante 1 hora. Se obtuvo una solución transparente con un contenido de isocianato del 5,44 % en peso, una viscosidad a 23 °C de 9.900 mPas y un contenido de TDI libre del 0,4 % en peso.

Ejemplo comparativo 8 (no de acuerdo con la invención)

180 partes en peso de Desmodur® T80 se trimerizaron a 55 °C en 378 partes en peso de Vestinol® INB con 2,0 partes en peso de la solución de catalizador. Después de 100 horas se interrumpió la reacción mediante adición de 3,4 partes en peso de fosfato de dibutilo y se agitó posteriormente a de 60 a 70 °C durante 1 hora. Se obtuvo una

solución transparente con un contenido de isocianato del 5,08 % en peso, una viscosidad a 23 °C de 160.000 mPas y un contenido de TDI libre del 0,09 % en peso.

El ejemplo comparativo 1 corresponde al ejemplo 2 del documento EP 1 711 546 A1 y sirve para poder comparar las propiedades de las preparaciones de acuerdo con la invención de agente adherente con el estado de la técnica. El ejemplo comparativo 2 muestra que el aumento del contenido de trímero de TDI hasta aproximadamente el 32 % en el caso del uso de un plastificante no de acuerdo con la invención lleva a un aumento de la viscosidad prohibitivo. Tal como muestran además los ejemplos comparativos 1 a 6 no de acuerdo con la invención, la elección del plastificante tiene un efecto decisivo en el resultado de la trimerización. De este modo la combinación de propiedades deseadas mediante el uso de los plastificantes libres de ftalato descritos en el estado de la técnica no se logra o se logra sólo cuando la concentración de trímero de TDI no supera aproximadamente el 27 % en peso. Los agentes adherentes o bien ya no pueden procesarse debido a su alta viscosidad o bien debido a su concentración en trímero de TDI demasiado baja, llevan a fuerzas adhesivas bajas (véase a continuación). Si bien el ejemplo comparativo 7 da como resultado la fuerza adhesiva y viscosidad deseadas, sin embargo presenta un contenido demasiado alto en TDI libre. Ningún producto de acuerdo con los ejemplos comparativos1-7 presenta el contenido deseado en TDI libre de <0,1 % en peso. En el ejemplo 8 se impulsa la trimerización hasta que el contenido de TDI se encuentra en < 0,1 % en peso. A este respecto aumenta sin embargo la viscosidad a 23 °C hasta > 100.000 mPas, de modo que el producto ya no puede procesarse como agente adherente.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

180 partes de Desmodur® T100 se trimerizaron a 55 °C en 378 partes de Vestinol® INB con 1,5 partes de la solución de catalizador. Después de 48 horas se interrumpió la reacción mediante adición de 3,4 partes de fosfato de dibutilo y se agitó posteriormente a de 60 a 70 °C durante 1 hora. Se obtuvo una solución transparente con un contenido de isocianato del 5,24 %, una viscosidad a 23 °C de 8.200 mPas y un contenido de TDI libre del <0,03 % en peso.

Sólo mediante el uso de Desmodur® T100 se consigue la combinación deseada de baja viscosidad y contenido de TDI libre del < 0,1 % en peso.

Ensayo técnico de aplicación y resultados de ensayo:

En un sistema de ensayo práctico se dotó un tejido de poliéster de un recubrimiento de plastisol de PVC/agente adherente. La fuerza adhesiva de este recubrimiento se determinó a continuación en una tira de ensayo normalizada. Para ello, con una rasqueta se dotó el tejido de poliéster en cada caso de una tira adhesiva que contiene agente adherente y una tira de cubrición libre de agente adherente con composición por lo demás igual. Estos recubrimientos se gelificaron en un horno térmico y se alimentaron al ensayo adicional. Durante el ensayo de la fuerza adhesiva se colocaron una sobre otra dos tiras de ensayo (lado de PVC sobre lado de PVC), se presionaron a baja presión y se sometieron a ensayo por medio de una máquina de tracción.

Dispositivos de ensayo:

Balanza: precisión min. 0,1 g

Agitador: agitador de palas de gran velocidad

Horno Mathis Labcoater de la empresa Mathis AG Zürich

Máquina de tracción Ametec LR5 K plus

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

Para el ensayo se usaron muestras de tejido de un tamaño de aproximadamente 40 ± 25 cm.

Composición del plastisol de PVC:

70 T de Pastas PVC; Vestolit® B 7021 Ultra; Vestolit GmbH; Marl

30 T de Pastas PVC Vestolit ® E 7031; Vestolit GmbH; Marl

33 T de ASEP plastificante Mesamoll ®; Lanxess Alemania GmbH

33 T de DINP plastificante Vestinol ® 9; Evonik Oxeno GmbH, Marl

10 T de creta Durcal ® 5; Omya GmbH; Colonia

2,5 T de estabilizador Mark ® BZ 513; Crompton Vinyl Additives GmbH; Lampertheim

1,5 T de dióxido de titanio Kronos ® 2220; Kronos Titan GmbH; Leverkusen

Probeta:

1. Tira adhesiva	aproximadamente 120 g/m^2	140 °C / 2 min
2. Tira de cubrición	aproximadamente 120 g/m^2	140 °C / 2 min

Las probetas se presionaron y soldaron a 180 °C durante 2 min.
Dimensión: 5 cm de ancho x 25 cm de longitud) en dirección de la trama de hilo

Ensayo con máquina de tracción Ametec LR5 K plus

Para la producción del plastisol de PVC se mezclaron los materiales de partida expuestos anteriormente en "composición del plastisol de PVC" en una mezcladora de la empresa Drais mediante agitación durante 2,5 horas a la velocidad de giro máxima, con enfriamiento con agua y a vacío.

Tira adhesiva:

Por medio de estas muestras se determinaron entonces las fuerzas adhesivas por medio de una máquina de tracción, tipo Ametec LR 5 K plus. Los valores de fuerza adhesiva obtenidos indican la fuerza en Newtons, que es necesaria para despegar 10 cm del recubrimiento del tejido de soporte (ensayo de peladura, representado en tabla como eficacia). Los valores indicados en la tabla se obtuvieron mediante promediado de al menos tres mediciones individuales.

Tal como muestra el resultado de medición del ejemplo 1, el uso de las preparaciones de agente adherente libres de ftalato de acuerdo con la invención proporciona mayores valores de fuerza adhesiva de los que se consiguen 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 3 y 5 no eran adecuados para el procesamiento adicional, dado que estos eran demasiado viscosos como para poder obtener recubrimientos homogéneos. Los ejemplos comparativos 4 y 6 muestran valores de fuerza adhesiva demasiado bajos. El ejemplo comparativo 17 muestra una eficacia y una viscosidad aceptables, sin embargo el contenido residual en 2,4-TDI libre es demasiado alto. El ejemplo comparativo 8 muestra un contenido residual en 2,4-TDI de menos del 0,1 % en peso, sin embargo debido a su viscosidad demasiado alta no puede someterse a ensayo con respecto a su eficacia. En el caso de los ejemplos comparativos 1 a 7 el contenido residual en 2,4-TDI se encuentra siempre por encima del 0,1 % en peso.

Resultados de ensayo:

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 examinable
Ejemplo comparativo 4	no de acuerdo con la invención	11.600 mPas	148
Ejemplo comparativo 5	no de acuerdo con la invención	> 300.000 mPas	no examinable
Ejemplo comparativo 6	no de acuerdo con la invención	35.400 mPas	133
Ejemplo comparativo 7	no de acuerdo con la invención	9.900 mPas	171
Ejemplo comparativo 8	no de acuerdo con la invención	160.000 mPas	no examinable
Ejemplo 1	de acuerdo con la invención	8.200 mPas	171

REIVINDICACIONES

1. Preparaciones, **caracterizadas por que** contienen

A) del 15 al 50 % en peso de isocianurato que contiene grupos isocianato
B) del 84,99 al 49,99 % en peso de monobenzoatos de n- o iso-alquilo y
C) un contenido residual en 2,4-TDI en el intervalo del 0,01 al 0,099 % en peso y presentan una viscosidad en el intervalo de 5.000 - 18.000 mPas/23 °C, con la condición de que

i) el isocinanurato que contiene grupos isocianato se genere exclusivamente mediante trimerización de 2,4-diisocianatotolueno y
ii) la suma de todos los porcentajes en peso de como resultado el 100 %.

2. Preparaciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** los monobenzoatos de n- o iso-alquilo contienen > 90 % en peso de benzoato de n- o iso-nonilo.

3. Preparaciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** contienen del 20 al 35 % en peso de isocianurato que contiene grupos isocianato y del 79,99 al 64,99 % en peso de monobenzoatos de n- o iso-alquilo, preferentemente benzoatos de n- o iso-nonilo.

4. Uso de preparaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 como agente adherente para agentes de recubrimiento a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado.

5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** los agentes de recubrimiento se utilizan para la producción de sustratos.

6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** los sustratos recubiertos se utilizan como lonas, carteles publicitarios, pabellones hinchables y otras construcciones textiles, recipientes flexibles, tejados de carpas, toldos, ropa de protección, cintas transportadoras, alfombras flocadas o cuero artificial espumado.

7. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado por que** los sustratos tienen una estructura fundamental a base de materiales textiles o tejidos.

8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** en el caso de los tejidos se trata de tejidos textiles de poliéster o poliamida.

9. Procedimiento para la producción de las preparaciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la trimerización del 2,4-TDI que va a utilizarse exclusivamente para dar el componente A) se lleva a cabo en presencia del componente plastificante B) sin disolvente y en presencia de al menos una base de Mannich que funciona como catalizador en el intervalo de temperatura de 40 a 140 °C y tan pronto como el contenido de 2,4-TDI libre en la mezcla de reacción se encuentre por debajo del 0,1 % en peso, se interrumpe la trimerización con desactivación completa o parcial del catalizador mediante descomposición térmica del catalizador o mediante adición de al menos un veneno catalítico.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** la base de Mannich que va a utilizarse como catalizador se utiliza en del 0,01 al 2,0 % en peso.

11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 10, **caracterizado por que** como veneno catalítico se utilizan aquellos de las serie de los ácidos protónicos, cloruros de ácido o compuestos de metilación, preferentemente fosfato de dibutilo o éster metílico del ácido toluenosulfónico.

12. Agente de recubrimiento, preferentemente a base de poli(cloruro de vinilo), **caracterizado por que** se utiliza una preparación de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3.