

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 388**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2001 PCT/EP2001/14324**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2002 WO0248227**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2001 E 01986855 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 1341832**

54 Título: **Prepolímeros de poliuretano con grupos NCO y bajo contenido en poliisocianato monomérico**

30 Prioridad:

15.12.2000 DE 10062587

15.12.2000 DE 10062583

15.12.2000 DE 10062584

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.04.2017

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

HENKELSTRASSE 67

40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

BOLTE, GERD;

HENKE, GÜNTER;

MECKEL-JONAS, CLAUDIA y

PLOGMAKER, DAGMAR

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 610 388 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

Prepolímeros de poliuretano con grupos NCO y bajo contenido en poliisocianato monomérico

5 La invención se refiere a un prepolímero de poliuretano (PU) con grupos isocianato (NCO) y bajo contenido en poliisocianato monomérico así como a su preparación y uso. Los prepolímeros de poliuretano con grupos NCO, preferentemente grupos NCO terminales, se conocen desde hace tiempo. Con endurecedores adecuados, la mayoría de las veces alcoholes polifuncionales, se pueden prolongarse en su cadena o reticularse de forma sencilla hasta dar sustancias de alto peso molecular. Los prepolímeros de poliuretano han logrado una importancia en muchos campos de aplicación, así en la producción de adhesivos, revestimientos, resinas de moldeo y cuerpos conformados. Para obtener prepolímeros de PU con grupos isocianato terminales es habitual hacer reaccionar alcoholes polifuncionales con un exceso de poliisocianatos monoméricos, por norma general, al menos principalmente diisocianatos. En este caso se puede controlar el peso molecular al menos de forma aproximada a través de la relación de grupos OH a grupos isocianato. Mientras que, por norma general, una relación de grupos OH a grupos isocianato de 1:1 o próxima a 1:1 conduce a altos pesos moleculares, por ejemplo con una relación de aproximadamente 2:1 en el caso del uso de diisocianatos, como media estadística, a cada grupo OH se añade una molécula de diisocianato, de tal manera que durante la reacción en el caso ideal no se produce la formación de oligómeros o la prolongación de la cadena. No obstante, en la práctica no se pueden evitar tales reacciones de prolongación de cadena, lo que conduce a que al final de la conversión, independientemente del tiempo de reacción, queda una cierta cantidad del componente empleado en exceso.

En caso de que la reacción de diisocianatos con alcoholes polifuncionales, por norma general, al menos principalmente dioles como componente en exceso se emplee, por ejemplo, un diisocianato y los grupos isocianato del diisocianato posean aproximadamente la misma reactividad, según la estadística de Schulz-Flory, por ejemplo con una relación de reacción de NCO/OH de 2:1, queda aproximadamente el 25 % del diisocianato monomérico empleado como monómero en el prepolímero.

Un contenido en poliisocianato monomérico tiene un efecto perjudicial, por ejemplo, cuando se trata de diisocianatos muy volátiles. Los adhesivos/materiales obturadores y en particular los adhesivos fusibles a base de PU se procesan a temperatura elevada. Así, las temperaturas de procesamiento de adhesivos fusibles se encuentran entre 100 °C y 200 °C, los de adhesivos de laminación, por ejemplo, entre temperatura ambiente y 150 °C. Incluso a temperatura ambiente los diisocianatos volátiles, tales como IPDI o TDI, presentan una presión de vapor nada despreciable. Esta notable presión de vapor es importante en particular en una aplicación por pulverización, ya que aquí pueden aparecer cantidades significativas de vapor de isocianato sobre el aparato de aplicación, que son tóxicos a causa de su efecto irritante y sensibilizador. La aplicación de productos con un alto contenido en tales diisocianatos muy volátiles requiere complejas medidas por parte del usuario para la protección de las personas que procesan el producto, en particular complejas medidas para mantener limpio el aire respirable, predefinido legamente por la máxima concentración admisible de sustancias de trabajo como gas, vapor o materias en suspensión en el aire del lugar de trabajo (lista de valores de límite de exposición profesional actualizada anualmente de la norma técnica TRGS 900 del Ministerio Federal de Trabajo y Asuntos Sociales alemán).

Ya que las medidas de protección y limpieza, por norma general, están asociadas a elevadas inversiones financieras, por parte de los usuarios existe una necesidad de productos que presenten la menor cantidad posible de diisocianatos muy volátiles dependiendo del isocianato usado.

Por "muy volátil" se entiende, en el marco del presente texto, las sustancias que presentan a aproximadamente 30 °C una presión de vapor de más de aproximadamente 0,0007 mm Hg o un punto de ebullición de menos de aproximadamente 190 °C (70 MPa).

Si se emplea, en lugar de los diisocianatos muy volátiles, diisocianatos poco volátiles, en particular los diisocianatos bicíclicos muy extendidos, por ejemplo, difenilmetanodiisocianatos, entonces, por norma general, se obtienen prepolímeros de PU o adhesivos basados en los mismos con una viscosidad que habitualmente se encuentra fuera del intervalo útil para procedimientos sencillos de procesamiento. Esto ocurre también/o adicionalmente cuando se desea conseguir la reducción del contenido en monómeros mediante disminución de la relación NCO/OH. En estos casos se puede reducir la viscosidad de los prepolímeros de poliuretano mediante adición de disolventes adecuados, lo que, no obstante, se contrapone a la ausencia de disolventes exigida en la mayoría de los casos. Otra posibilidad para reducir la viscosidad evitando disolventes consiste en la adición de un exceso de poliisocianatos monoméricos como los denominados diluyentes reactivos. En el marco de un posterior proceso de endurecimiento (después de la adición de un endurecedor o por endurecimiento bajo la influencia de humedad), los mismos se incluyen también en el revestimiento o adhesión.

Mientras que de este modo realmente se puede reducir la viscosidad de los prepolímeros de poliuretano, la reacción, por norma general incompleta del diluyente reactivo o, en general, la presencia de poliisocianato de partida monomérico que no ha reaccionado, con frecuencia conduce a un contenido en poliisocianatos monoméricos libres en la adhesión o el revestimiento que pueden "migrar", por ejemplo, dentro del revestimiento o de la adhesión o, en parte, también al interior de los materiales revestidos o adheridos. Tales constituyentes en migración se denominan

en los círculos especializados con frecuencia "productos en migración". Mediante contacto con humedad, los grupos isocianato de los productos en migración se hacen reaccionar continuamente hasta dar grupos amino. El contenido de las aminas producidas por ello, en particular de las aminas aromáticas primarias, debe encontrarse por debajo del límite de comprobación con respecto a clorhidrato de anilina de 0,2 microgramos de clorhidrato de anilina/100 ml de muestra (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, BGW, nach amtlicher Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG - Untersuchung von Lebensmitteln/Bestimmung von primären aromatischen Aminen in wäßrigen Prüflebensmitteln).

En el campo del envasado, en especial en envases de alimentos, los productos en migración son indeseados. Por un lado, la migración de los productos en migración a través del material de envasado puede conducir a una contaminación del artículo envasado, por otro lado, en función de la cantidad del poliisocianato monomérico libre con capacidad de migración, son necesarios largos tiempos de espera antes de que el material de envasado esté "libre de productos en migración" y se pueda usar. Otro efecto indeseado que puede ser causado por la migración de poliisocianatos monoméricos es el denominado efecto antisellado durante la producción de bolsas o bolsas de la compra a partir de láminas de plástico laminadas: con frecuencia, las láminas de plástico laminadas contienen lubricantes a base de amidas de ácidos grasos. Debido a la reacción de poliisocianato monomérico migrado con la amida de ácido graso y/o humedad se forman compuestos de urea que poseen un punto de fusión que puede encontrarse por encima de la temperatura de sellado de las láminas de plástico. Por ello se produce una capa antisellado de tipo extraño entre las partes de lámina que se van a sellar, que se contraponen a una formación unitaria de cordón. Pero no solo la aplicación de adhesivos reactivos que todavía contienen poliisocianato monomérico conduce a problemas, sino también ya la puerta en circulación. En relación con la protección de los consumidores, seguridad e higiene laboral, el 01 de junio de 2000 se endureció la obligatoriedad de etiquetado de productos que contienen isocianato. Así, las sustancias y preparaciones que contienen por ejemplo más del 0,1 % de MDI o TDI libre se incluyen en la disposición sobre sustancias peligrosas y se han de etiquetar correspondientemente con Xi. Medidas especiales para el envasado y el transporte están asociadas a la obligatoriedad de etiquetado.

Se conocen procedimientos para obtener prepolímeros de PU con una cantidad reducida en poliisocianato monomérico, por norma general, diisocianato de partida monomérico y, dado el caso, para evitar las desventajas que se han expuesto anteriormente o para mejorar las propiedades fisiológicas de adhesivos basados en PU.

El documento DE-PS 953 012 describe un procedimiento para preparar poliisocianatos solubles, de mayor peso molecular y con capacidad de reacción adicional. En este caso, alcoholes de bajo peso molecular polihidroxílicos se hacen reaccionar con tales cantidades de diisocianatos que por grupo hidroxilo recaen más de uno y menos de dos grupos isocianato. El valor particular de estos nuevos poliisocianatos radica en que, como consecuencia de su mayor peso molecular, prácticamente ya no muestran presión de vapor y, por tanto, son inocuos desde el punto de vista fisiológico. Son polialcoholes adecuados, entre otros, etilenglicol, hexanodiol, dietilenglicol, metilhexanol. Como diisocianatos se mencionan, entre otros, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, hexametilendiisocianato, toluilendiisocianato. El documento DE 37 39 261 A1 se refiere a un procedimiento para la preparación de poliisocianatos que presentan grupos uretano mediante reacción de diisocianatos aromáticos con alcoholes polihidroxílicos del intervalo de peso molecular 62 a 250 y posterior retirada del exceso de diisocianato de partida que no ha reaccionado mediante destilación especial. Como diisocianatos se emplean preferentemente 2,4-diisocianatotolueno o sus mezclas técnicas con 2,6-diisocianatotolueno. Los productos del procedimiento se caracterizan por un contenido particularmente reducido en diisocianato de partida libre de por debajo del 0,3 % en peso. Por el documento DE 41 40 660 A1 se conocen poliisocianatos que presentan grupos éter y uretano, preparados mediante reacción de polihidroxipoliéteres del intervalo de peso molecular de 350 a 500 con cantidades en exceso de toluilendiisocianato y posterior retirada por destilación del exceso que no ha reaccionado de este diisocianato de partida hasta un contenido residual de menos de 0,1 % en peso. En el documento DE 42 32 015 A1 se describen sistemas de adhesivos de poliuretano de dos componentes sin disolvente con elevada resistencia inicial y bajos valores de migración a base de hidroxilpoliésteres y prepolímeros que contienen grupos isocianato. El prepolímero que contiene grupos isocianato se prepara a partir de polioléteres con un peso molecular medio de 400 a 1500 y 2,4- o 2,6-toluilendiisocianatos o sus mezclas. El uso de un gran exceso de toluilendiisocianato, es decir, una relación de grupos NCO a OH de más de dos, conduce a prepolímeros con un alto contenido en monómeros que se puede reducir, no obstante, mediante retirada por destilación o extracción del exceso de monómeros, dado el caso con el uso conjunto de un agente de arrastre inerte, hasta valores menores del 0,15 % en peso; tales prepolímeros se caracterizan por viscosidades particularmente bajas y un contenido en isocianatos entre el 4 y el 11 % en peso.

El documento WO 98/29466 describe un prepolímero de PU pobre en monómeros que se prepara en dos etapas de reacción. En la primera etapa de reacción se hace reaccionar un diisocianato parcialmente inerte en cuanto a la reacción (asimétrico), preferentemente TDI, con alcoholes polifuncionales en una relación OH:NCO entre 4 y 0,55. Después de la reacción de prácticamente todos los grupos NCO rápidos con una parte de los grupos OH presentes, en una segunda etapa de reacción se añade un diisocianato más reactivo (diisocianato simétrico), preferentemente MDI, en defecto, en relación con los grupos OH todavía libres.

El documento WO 99/24486 describe aglutinantes de poliuretano con un bajo contenido en isocianatos monoméricos muy volátiles, tales como TDI, IPDI, HDI. A este respecto, para estructurar el aglutinante de PU se añade MDI en una cantidad tal que está presente en exceso el MDI que no ha reaccionado, preferentemente más del 5 %.

5 El documento EP 0019120 A1 describe un procedimiento para la producción de formaciones planas resistentes a la intemperie, elásticas, mediante el uso de un prepolímero que endurece con humedad que se obtiene mediante reacción de cantidades equimolares de un polioliol, reducción del contenido en TDI monomérico mediante destilación en capa fina a por debajo del 1 % y posterior conversión del producto de reacción con difenilmetanodiisocianato y un polioliol. El prepolímero presenta el 5-15 % en peso de grupos NCO libres.

10 A pesar del estado de la técnica que se ha mencionado anteriormente sigue existiendo una necesidad de composiciones de PU mejoradas con un bajo contenido en poliisocianatos monoméricos, que estén libres de productos en migración, en particular que dispongan de una viscosidad óptima para el respectivo fin de aplicación, que se puedan procesar con la suficiente rapidez y seguridad y, en particular, que sean adecuadas para el empleo en la industria del envasado.

15 De las reivindicaciones se puede obtener la solución de acuerdo con la invención del objetivo. Consiste en esencia en un prepolímero de poliuretano con un contenido en NCO del 2 % en peso al 10 % en peso (según Spiegelberger, norma EN ISO 11909), un número de OH de 0 y un contenido en poliisocianatos monoméricos de como máximo el 2 % en peso, obtenible

A) mediante mezcla de

25 I) al menos un componente (I) que presenta grupos uretano, reactivo, que contiene tanto grupos NCO como grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato con

II) al menos un poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, pudiendo obtenerse el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, mediante reacción de

- 30 - al menos un poliisocianato monomérico con al menos un polioliol en una relación de NCO:OH de 2:1 a 10:1 y posterior separación de poliisocianato monomérico que no ha reaccionado y
 - encontrándose la parte en peso del componente (I) que presenta grupos uretano, reactivo, en la mezcla de componente (I) y poliisocianato (II) en el intervalo del 20-90 % en peso

35 B) así como, dado el caso, posterior reacción de los componentes (I) y (II).

Por poliisocianatos (II) que presentan grupos uretano se ha de entender compuestos para cuya preparación se emplean poliisocianatos monoméricos y polioliol. Aparte de los polioliol se pueden emplear también compuestos adicionales que llevan grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato para la preparación de los poliisocianatos que presentan grupos uretano. Los poliisocianatos (II) que presentan grupos uretano presentan al menos dos grupos NCO, preferentemente terminales. A este respecto, el componente de polioliol puede contener solo un polioliol, sin embargo, se puede emplear también una mezcla de dos o varios polioliol como componente de polioliol. Por un polioliol se entiende un alcohol polifuncional, es decir, un compuesto con más de un grupo OH en la molécula.

45 Por "grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato" se entiende en el marco del presente texto grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos isocianato a temperaturas de hasta 200 °C y, dado el caso, con adición de catalizador con configuración de al menos un enlace covalente. Los grupos funcionales reactivos adecuados en el sentido de una reacción con isocianatos pueden ser monofuncionales, por ejemplo, grupos OH o grupos mercapto. Sin embargo, también pueden ser difuncionales frente a isocianatos, por ejemplo, grupos amino. Por consiguiente, una molécula con un grupo amino presenta también dos grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato. En este contexto no es necesario que una única molécula presente dos grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato independientes. Es decisivo que la molécula con dos grupos isocianato con configuración de, en cada caso, un enlace covalente pueda crear un compuesto.

55 Como componente de polioliol se puede emplear una pluralidad de polioliol. Por ejemplo, estos son alcoholes alifáticos con 2 a 4 grupos OH por molécula. Los grupos OH pueden ser tanto primarios como secundarios. A los alcoholes alifáticos adecuados pertenecen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8 y sus homólogos superiores o isómeros, tal como resultan para el experto en la materia a partir de una prolongación paso por paso de la cadena de hidrocarburo en cada caso en un grupo CH₂ o con introducción de ramificaciones en la cadena de carbonos. Así mismo son adecuados alcoholes de mayor funcionalidad, tales como, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol así como éteres oligoméricos de las sustancias mencionadas consigo mismos o en una mezcla de dos o varios de los éteres mencionados entre sí. Además, como componente de polioliol se pueden emplear productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo, los denominados poliéteres. Los óxidos de alquileo presentan preferentemente de 2 a 4 átomos de C. Son adecuados, por ejemplo, los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, los butanodiol isoméricos, hexanodiol o 4,4'-dihidroxi-difenilpropano con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o mezclas de dos o más de los mismos. Además son adecuados también los

5 productos de reacción de alcoholes polifuncionales, tales como glicerol, trimetiloetano o trimetilopropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar o mezclas de dos o más de los mismos con los óxidos de alqueno mencionados hasta dar poliolésteres. Son particularmente adecuados poliolésteres con un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000, preferentemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 5.000. Así, en función del peso molecular deseado, se pueden emplear productos de adición de solo pocos moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno por mol o, sin embargo, de más de cien moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno a alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular. Se pueden preparar otros poliolésteres mediante condensación, por ejemplo, de glicerol o pentaeritritol con escisión de agua. Los polioles habituales en la química de poliuretanos se preparan además mediante polimerización de tetrahidrofurano. Entre los poliolésteres mencionados son particularmente adecuados los productos de reacción de alcoholes de bajo peso molecular polifuncionales con óxido de propileno en condiciones en las que se producen grupos hidroxilo secundarios al menos en parte. Los poliésteres se hacen reaccionar, del modo conocido por el experto en la materia, mediante conversión del compuesto de inicio con un átomo de hidrógeno reactivo con óxidos de alqueno, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, tetrahidrofurano o epiclorhidrina o mezclas de dos o más de los mismos. Son compuestos de inicio adecuados por ejemplo agua, etilenglicol, propilenglicol-1,2 o -1,3, butilenglicol-1,4 o -1,3, 1,6-hexanodiol, octanodiol-1,8, neopentilglicol, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, trimetiloetano, pentaeritritol, manitol, sorbitol, metilglucósidos, azúcar, fenol, isononilfenol, resorcinol, hidroquinona, 1,2,2- o 1,1,2-tris-(hidroxifenil)-etano, amoniaco, metilamina, etilendiamina, tetra- o hexametenamina, trietanolamina, anilina, fenilendiamina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno o polifenilpolimetilenoaminas, tal como se pueden obtener mediante condensación de anilina-formaldehído o mezclas de dos o más de los mismos.

Así mismo son adecuados para el empleo como componente de poliol los poliésteres que se han modificado mediante polímeros de vinilo. Tales productos se pueden obtener por ejemplo al polimerizarse estireno o acrilonitrilo o sus mezclas en presencia de poliésteres. Así mismo son adecuados como componente del poliol poliolésteres con un peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 10.000. Así se pueden usar por ejemplo poliolésteres que se producen mediante reacción de alcoholes de bajo peso molecular, en particular de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerol o trimetilolpropano con caprolactona. Así mismo son adecuados como alcoholes polifuncionales para la preparación de poliolésteres 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butanotriol-1,2,4, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

Se pueden preparar otros poliolésteres adecuados mediante policondensación. Así se pueden condensar alcoholes difuncionales y/o trifuncionales con un defecto en ácidos dicarboxílicos y/o ácidos tricarboxílicos o sus derivados reactivos hasta dar poliolésteres. Son ácidos dicarboxílicos adecuados por ejemplo ácido adípico o ácido succínico y sus homólogos superiores con hasta 16 átomos de C, además ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico o ácido fumárico así como ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular los ácidos ftálicos isoméricos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. Como ácidos tricarboxílicos son adecuados por ejemplo ácido cítrico o ácido trimelítico. Los ácidos mencionados se pueden emplear en solitario o como mezclas de dos o más de los mismos. En el marco de la invención son particularmente adecuados poliolésteres de al menos uno de los ácidos dicarboxílicos mencionados y glicerol que presentan un contenido residual en grupos OH. Son alcoholes particularmente adecuados hexanodiol, etilenglicol, dietilenglicol o neopentilglicol o mezclas de dos o más de los mismos. Son ácidos particularmente adecuados ácido isoftálico o ácido adípico o sus mezclas.

Los poliolésteres con alto peso molecular comprenden por ejemplo los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferentemente difuncionales (dado el caso junto con reducidas cantidades en alcoholes trifuncionales) y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferentemente difuncionales. En lugar de ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear (cuando sea posible) también los correspondientes anhídridos de poli(ácidos carboxílicos) o los correspondientes ésteres de poli(ácidos carboxílicos) con alcoholes con preferentemente 1 a 3 átomos de C. Los poli(ácidos carboxílicos) pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o ambas cosas. Dado el caso pueden estar sustituidos, por ejemplo, por grupos alquilo, grupos alqueno, grupos éter o halógenos. Como poli(ácidos carboxílicos) son adecuados por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico o ácido graso trimérico o mezclas de dos o más de los mismos. Dado el caso, pueden estar presentes cantidades menores de ácidos grasos monofuncionales en la mezcla de reacción. Los poliésteres pueden presentar dado el caso una pequeña cantidad de grupos terminales carboxilo. También se pueden emplear poliésteres que se pueden obtener a partir de lactonas, por ejemplo, a base de ϵ -caprolactona, denominados también "policaprolactonas", o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicaproico. Pero se pueden usar también poliolésteres de origen oleoquímico. Tales poliolésteres se pueden preparar por ejemplo mediante apertura completa de anillo de triglicéridos epoxidados de al menos una mezcla de grasas que contiene ácido graso en parte olefínicamente insaturado con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido hasta dar polioles de éster de alquilo con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Otros polioles adecuados son policarbonato-polioles y dioles diméricos (empresa Henkel) así como aceite de ricino y sus derivados. También se pueden emplear como

polioles los polibutadienos con funcionalidad hidroxilo, como tal como se pueden obtener por ejemplo con el nombre comercial "Poly-bd" para las composiciones de acuerdo con la invención.

Así mismo son adecuados como componente de polioliol los poliacetales. Por poliacetales se entiende compuestos que se pueden obtener a partir de glicoles, por ejemplo, dietilenglicol o hexanodiol o sus mezclas con formaldehído.

5 Los poliacetales que se pueden emplear en el marco de la invención se pueden obtener así mismo mediante la polimerización de acetales cíclicos.

Además son adecuados como polioles los policarbonatos. Los policarbonatos se pueden obtener por ejemplo mediante la reacción de dioles, tales como propilenglicol, butanodiol-1,4 o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de dos o más de los mismos con carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo, o fosgeno.

10

Así mismo son adecuados como componente de polioliol poliacrilatos que llevan grupos OH.

15 Estos poliacrilatos se pueden obtener, por ejemplo, mediante la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados que llevan un grupo OH. Tales monómeros se pueden obtener, por ejemplo, mediante la esterificación de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y alcoholes difuncionales, estando presente el alcohol, por norma general, en un ligero exceso. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados adecuados para esto son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico o ácido maleico. Son ésteres que llevan grupos OH correspondientes, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 3-hidroxi-propilo o metacrilato de 3-hidroxi-propilo o mezclas de dos o más de los mismos.

20

Aparte del componente de polioliol, los poliisocianatos monoméricos, en particular diisocianatos, son constituyentes esenciales de los poliisocianatos (II) que presentan grupos uretano. A este respecto se trata de compuestos de la estructura general $O=C=N-X-N=C=O$, siendo X un resto alifático, alicíclico o aromático, preferentemente un resto alifático o alicíclico con 4 a 18 átomos de C.

25

Por ejemplo, como isocianatos adecuados se mencionan 1,5-naftilendiisocianato, 2,4- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), MDI hidrogenado (H_{12} MDI), xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 4,4'-difenildimetilmetanodiisocianato, di- y tetraalquilendifenilmetanodiisocianato, 4,4'-dibencilendiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, los isómeros del tolulendiisocianato (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contienen fósforo, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, butan-1,4-diisocianato, hexan-1,6-diisocianato (HDI), dicitlohexilmetanodiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, etilen-diisocianato, éster de etilo de ácido ftálico-bis-isocianato, además diisocianatos con átomos de halógeno reactivos tales como 1-clorometilfenil-2,4-diisocianato, 1-bromo-metilfenil-2,6-diisocianato, 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-difenildiisocianato.

30

Se obtienen poliisocianatos que contienen azufre por ejemplo mediante reacción de 2 moles de hexametilendiisocianato con 1 mol tiodiglicol o dihidroxidihexilsulfuro. Son otros diisocianatos que se pueden emplear, por ejemplo, trimetilhexilmetilendiisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano y diisocianato de ácido graso dimérico. Son particularmente adecuados: tetrametilen-, hexametileno, undecan-, dodecametilen-, 2,2,4-trimetilhexan-2,3,3-tri-metil-hexametileno, 1,3-ciclohexan-, 1,4-ciclohexan-, 1,3- o 1,4-tetrametilxileno-, isoforona-, 4,4-dicitlohexilmetan- y lisinesterdiisocianato. Se prefiere muy en particular el tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), en particular el m-TMXDI de la empresa Cyanamid. Como isocianatos al menos trifuncionales son adecuados poliisocianatos que se producen mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante reacción de diisocianatos con compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo o amino.

40

Los isocianatos adecuados para la preparación de trímeros son los diisocianatos que ya se han mencionado anteriormente, prefiriéndose en particular los productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI o IPDI.

50

Además son adecuados polikisisocianatos protegidos de forma reversible, bloqueados, tales como 1,3,5-tris[6-(1-metil-propilideno-aminocarbonil-amino)-hexil]-2,4,6-trixio-hexahidro-1,3,5-triazina.

55

Así mismo son adecuados para el empleo los isocianatos poliméricos, tal como se producen por ejemplo como residuo en la cola de destilación de diisocianatos. En este caso es particularmente adecuado el MDI polimérico tal como se puede obtener en la destilación de MDI a partir del residuo de destilación.

60

En la selección de los poliisocianatos se ha de tener en cuenta que los grupos NCO de los poliisocianatos pueden poseer diferente reactividad frente a compuestos que llevan grupos funcionales reactivos con isocianatos. Eso se aplica en particular a diisocianatos con grupos NCO en diferente entorno químico, es decir, a diisocianatos asimétricos. Se sabe que los diisocianatos dicíclicos o en general diisocianatos simétricos en su velocidad de reacción se encuentran a un mayor nivel que el segundo grupo isocianato de diisocianatos asimétricos o monocíclicos. Son ejemplos concretos: todos los isómeros del tolulendiisocianato (TDI), en forma de isómeros puros

65

o como mezcla de varios isómeros; 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-diisocianato (isoforonadiisocianato, IPDI); 2,4-difenilmetanodiisocianato.

Además de los polioles que se han mencionado anteriormente se pueden emplear adicionalmente también otros compuestos que llevan grupos funcionales reactivos con isocianatos para la preparación de los poliisocianatos que presentan grupos uretano, por ejemplo, aminas, pero también agua. Además se mencionan en concreto

- di-2-hidroxiethylamida de ácido succínico, di-N-metil-(2-hidroxiethyl)amida de ácido succínico, 1,4-di(2-hidroxiethyl-mercapto)-2,3,5,6-tetraclorobenceno, 2-metilen-propanodiol-(1,3), 2-metilpropanodiol-(1,3), 3-pirrolidino-1,2-propanodiol, 2-metilenpentanodiol-2,4, 3-alcoxi-1,2-propanodiol, 2-etilhexan-1,3-diol, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3,1,5-pentanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 3-fenoxi-1,2-propanodiol, 3-benciloxi-1,2-propanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 3-(4-metoxifenoxi)-1,2-propanodiol y alcohol hidroximetilbencílico;
- diaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas tales como etilendiamina, hexametildiamina, 1,4-ciclohexilendiamina, piperazina, N-metilpropilendiamina, diaminodifenilsulfona, éter de diaminodifenilo, diaminodifenildimetilmetano, 2,4-diamino-6-feniltriazina, isoforonadiazina, diamina de ácido graso dimérico, diaminodifenilmetano, aminodifenilamina o los isómeros de la fenilendiamina;
- además también carbohidrazidas o hidrazidas de ácidos dicarboxílicos;
- aminoalcoholes tales como etanolamina, propanolamina, butanolamina, N-metil-etanolamina, N-metil-isopropanolamina, dietanolamina, trietanolamina así como di- o tri(alcanolaminas) superiores;
- ácidos mono- y diaminocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos tales como glicina, 1- y 2-alanina, ácido 6-aminocaproico, ácido 4-aminobutírico, los ácidos mono- y diaminobenzoicos isoméricos así como los ácidos mono- y diaminonafténicos isoméricos.

Por componente (I) que presenta grupos uretano reactivos se entiende en el sentido de la invención que presenta tanto al menos una unidad estructural de uretano como al menos uno, preferentemente dos o más grupos funcionales reactivos que pueden reaccionar a temperaturas de -5°C a 200°C , dado el caso bajo la acción de catalizadores, con otros grupos funcionales configurando un enlace covalente. Los grupos funcionales preferentes en el marco de la invención son grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato tales como por ejemplo -OH; -SH; $-\text{NH}_2$; $>\text{NH}$; o grupos tales como por ejemplo grupos NCO o epóxido.

El componente (I) contiene

- como componente (Ia) tanto grupos NCO como grupos reactivos frente a grupos NCO,
- como componente (Ib) grupos NCO,
- como componente (Ic) grupos reactivos frente a grupos isocianato.

Después de (A) mezcla del componente (I) que presenta grupos uretano reactivo con al menos un poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, tiene lugar (B) una reacción posterior de los componentes (Ia) y/o (Ic) con (II).

El componente (I) que presenta grupos uretano reactivos contiene como componente (Ia) tanto grupos NCO como grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato. El componente (Ia) se prepara al hacer reaccionar al menos un poliisocianato monomérico asimétrico, seleccionado del grupo: todos los isómeros de toluilendiisocianato (TDI), en forma de isómeros puros o como mezcla de varios isómeros, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-diisocianato (isoforonadiisocianato, IPDI); 2,4-difenilmetanodiisocianato con al menos un compuesto que lleva grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato, preferentemente con al menos un poliol. A este respecto, la reacción se realiza en relación de NCO a OH entre 1,05 a 1,8:1. Se ha alcanzado el final de la reacción cuando han reaccionado los grupos NCO más reactivos del poliisocianato monomérico prácticamente por completo con una parte de los grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato disponibles, pero una reacción de los grupos NCO no reactivos todavía no ha tenido lugar o no sustancialmente. Este momento de la reacción se puede determinar mediante seguimiento analítico del acontecimiento de la reacción. El acontecimiento de la reacción se puede seguir a este respecto mediante espectroscopía (IR) o titulación. Las relaciones molares de uso se seleccionan de tal manera que después de la reacción de los grupos isocianato más reactivos, están presentes todavía grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato libres, preferentemente grupos OH. El componente (Ia) obtenido de este modo está caracterizado por una masa molar de 500 a 20.000 g/mol, determinada mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). A una temperatura de 20°C a 100°C , la viscosidad de (Ia) se encuentra en el intervalo de 500 a 25.000 mPas, determinada según Brookfield (norma ISO 2555). Es decir, a 20°C no se queda por debajo de una viscosidad de 500 mPas y a 100°C no se supera una viscosidad de 25.000 mPas. El contenido de NCO se encuentra en el intervalo del 1 al 10 % en peso, determinado según Spiegelberger (norma EN ISO 11909). En el caso de una reacción del poliisocianato monomérico asimétrico con al menos un poliol, el número de hidroxilo de (Ia) se encuentra en el intervalo de 5 a 50, medido según la norma ISO 4326.

El componente (I) que presenta grupos uretano reactivos contiene como componente (Ib) grupos NCO y se puede obtener al hacer reaccionar al menos un poliisocianato monomérico con al menos un compuesto que lleva grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato, preferentemente con al menos un poliol. La reacción a este respecto se realiza en relación de NCO a OH de 1,05:1 a 3:1, preferentemente de 1,05:1 a 2:1 y de forma

particularmente preferente de 1,05:1 a 1,2:1. Se ha alcanzado el final de la reacción cuando han reaccionado prácticamente por completo los grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato. Este momento de la reacción se puede determinar mediante seguimiento analítico del acontecimiento de reacción. A este respecto se puede seguir el acontecimiento de reacción mediante espectroscopía (IR) o titulación.

El componente (Ib) que presenta grupos uretano reactivos obtenido de este modo está caracterizado por una masa molar de 500 a 20.000 g/mol, determinada mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). A una temperatura de 20 °C a 100 °C, la viscosidad de (Ib) se encuentra en el intervalo de 500 a 25.000 mPas determinada según Brookfield (norma ISO 2555). Es decir, a 20 °C no se queda por debajo de una viscosidad de 500 mPas y a 100 °C no se supera una viscosidad de 25.000 mPas. El contenido de NCO se encuentra en el intervalo del 1 al 10 % en peso, determinado según Spiegelberger (norma EN ISO 11909). El número del OH asciende a cero y la concentración de monómeros es mayor del 0,5 % en peso, preferentemente mayor del 1 % en peso y de forma particularmente preferente mayor del 2 % en peso. La concentración de monómeros es menor del 30 % en peso, preferentemente menor del 20 % en peso y de forma particularmente preferente menor del 10 % en peso.

Además, como componente (I) que presenta grupos uretano se emplea el componente (Ic) que contiene grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato. Se prepara el componente (Ic) al hacer reaccionar al menos un poliisocianato monomérico con al menos un compuesto que lleva grupos funcionales reactivos frente a isocianatos, preferentemente con al menos un poliol, en relación NCO a OH entre 0,1 a 0,8:1 hasta que hayan reaccionado prácticamente por completo los grupos isocianato. Este momento de la reacción se puede determinar mediante seguimiento analítico del acontecimiento de reacción. A este respecto se puede seguir el acontecimiento de reacción mediante espectroscopía (IR) o titulación. El componente (Ic) obtenido de este modo, que contiene grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato, se puede caracterizar mediante una masa molar de 500 a 20.000 g/mol, determinada mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). En un intervalo de temperaturas de 20 °C a 100 °C, la viscosidad de (Ic) se encuentra en el intervalo de 500 a 25.000 mPas, determinada según Brookfield (norma ISO 2555). Es decir, a 20 °C no se queda por debajo de una viscosidad de 500 mPas y a 100 °C no se supera una viscosidad de 25.000 mPas. El número de hidroxilo u (OH), determinado según la norma ISO 4326, se encuentra en el intervalo de 5 a 50. El contenido de NCO asciende al cero % en peso.

El poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, se prepara mediante reacción de al menos un poliisocianato monomérico con al menos un poliol, preferentemente con al menos un diol. Para evitar la formación de oligómeros de mayor peso molecular, de forma apropiada se selecciona un elevado exceso estequiométrico de poliisocianatos en relación con los polioles. Se prefiere una relación NCO:OH de 2:1 a 10:1, en particular se prefiere una relación de NCO:OH de 3:1 a 7:1. El número de OH del poliisocianato (II) asciende a cero. Como poliisocianatos monoméricos se emplean preferentemente diisocianatos simétricos y de forma particularmente preferente diisocianatos dicíclicos. Por "pobre en monómeros" se ha de entender una baja concentración de los poliisocianatos monoméricos en el poliisocianato (II). La concentración de estos denominados "monómeros residuales" se encuentra por debajo de uno, preferentemente entre el 0 y el 0,5 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 0 y 0,2 % en peso, en relación con el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano. Se consigue la pobreza en monómeros al retirarse, después de haberse realizado la reacción de poliisocianato con poliol, del producto de reacción el poliisocianato monomérico. La etapa de purificación se puede realizar según procedimientos en sí conocidos, tales como procedimientos de destilación, extracción, cromatografía o cristalización en solitario o dado el caso en combinación de los procedimientos indicados. En el caso del uso de alcanodiolos inferiores ha dado buen resultado aprovechar la reducida solubilidad del poliisocianato (II) que presenta grupos uretano en algunos disolventes, al añadirse después de la finalización de la reacción diol/diisocianato un no disolvente para el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano que al mismo tiempo es disolvente para el diisocianato monomérico. Por ello se precipita el poliisocianato que presenta grupos uretano de la mezcla de reacción y se libera mediante filtración o mediante centrifugación de diisocianato monomérico que no ha reaccionado. Este procedimiento se tiene que aplicar en particular cuando se desean usar los diisocianatos monoméricos poco volátiles tales como, por ejemplo, el MDI. A este respecto son no disolventes en particular disolventes orgánicos apróticos no polares, tales como, por ejemplo, acetato de etilo, clorobenceno, xileno, tolueno o en particular gasolinas de límite definido de ebullición.

En el caso del uso de diisocianatos monoméricos volátiles tales como, por ejemplo, TDI, MDI, TMXDI, IPDI, XDI, se puede retirar el exceso de diisocianato monomérico también mediante destilación de la mezcla de reacción. Para esto se produce la destilación preferentemente al vacío con ayuda de un evaporador de capa delgada o un evaporador de película delgada. Tales procedimientos de destilación están descritos, por ejemplo, en *Kunststoff-Handbuch Tomo 7, "Polyurethane"*, G. W. Becker (editores), Hanser-Verlag, Múnich, 3ª edición de 1993, página 425.

Otra posibilidad para retirar el diisocianato monomérico de la mezcla de reacción es la extracción selectiva del diisocianato monomérico, por ejemplo mediante el uso de dióxido de carbono supercrítico u otros disolventes apróticos supercríticos. Este procedimiento de extracción se conoce, por ejemplo, por el documento WO-97/46603.

Se prepara el prepolímero de poliuretano de acuerdo con la invención al prepararse

- en una primera etapa de reacción al menos un componente (I) que presenta grupos uretano, reactivo, como

- a) componente (Ia), al hacerse reaccionar al menos un poliisocianato monomérico asimétrico con al menos un compuesto que lleva grupos funcionales reactivos frente a isocianatos en relación de NCO:OH entre 1,05 a 1,8:1 hasta que los grupos NCO más reactivos del poliisocianato monomérico hayan reaccionado prácticamente por completo con una parte de los grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato disponibles y/o
- 5 b) al prepararse un componente (Ib) al hacerse reaccionar al menos un poliisocianato monomérico con al menos un compuesto que lleva grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato, preferentemente con al menos un poliol, en relación de NCO:OH entre 1,05 a 3:1 hasta que hayan reaccionado prácticamente por completo los grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato y/o
- 10 c) al prepararse un componente (Ic) al hacerse reaccionar al menos un poliisocianato monomérico con al menos un compuesto que lleva grupos funcionales reactivos frente a isocianatos en relación de NCO:OH entre 0,1 a 0,8:1 hasta que hayan reaccionado prácticamente por completo los grupos isocianato;
- al prepararse en una segunda etapa al menos un poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, mediante reacción de al menos un poliisocianato monomérico con al menos un poliol en relación de
- 15 NCO:OH de 2:1 a 10:1 con posterior separación de poliisocianato monomérico que no ha reaccionado y al mezclar a continuación el componente (I) que presenta grupos uretano reactivo y poliisocianato (II), añadiéndose en el caso a) y c) el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, en exceso en relación con los grupos funcionales reactivos frente a isocianato todavía libres del componente (Ia) o (Ic) que presenta grupos uretano y al dejar reaccionar y al poderse realizar la preparación de los componentes (I), (II) y de los
- 20 productos de reacción de (Ia) y (Ic) con (II) de cualquier forma conocida por el experto en la materia según las reglas generales de la preparación de poliuretano.

La parte en peso del componente (I) que presenta grupos uretano, reactivo, en la mezcla (de reacción) de (I) con poliisocianato (II) se encuentra en el intervalo del 20 al 90 % en peso, preferentemente en el intervalo del 50 al 90 % en peso y de forma particularmente preferente en el intervalo del 70 al 90 % en peso.

25

La preparación del componente (I) que presenta grupos uretano, reactivo, y poliisocianato (II) así como la reacción de (Ia) y/o (Ic) con (II) se puede realizar, por ejemplo, en presencia de disolventes. Como disolventes se pueden usar básicamente todos los disolventes empleados habitualmente en la química de poliuretanos, en particular ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados, alcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos. Son ejemplos de tales disolventes cloruro de metileno, tricloroetileno, tolueno, xileno, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de isobutilo, metilisobutilcetona, acetato de metoxibutilo, ciclohexano, ciclohexanona, diclorobenceno, dietilcetona, diisobutilcetona, dioxano, acetato de etilo, etilenglicolmonobutileracetato, etilenglicolmonoetilacetato, acetato de 2-etilhexilo, diacetato de glicol, heptano, hexano, acetato de isobutilo, isooctano, acetato de isopropilo, metiletilcetona, tetrahidrofurano o tetracloroetileno o mezclas de dos o más de los disolventes mencionados.

30

35

Cuando los propios componentes (de reacción) son líquidos o al menos uno o varios de los componentes (de reacción) forman una solución o dispersión de otros componentes (de reacción) suficientemente líquidos, entonces se puede prescindir por completo del empleo de disolventes. En el marco de la presente invención se prefiere una reacción sin disolventes de este tipo.

40

Para acelerar la reacción para la preparación del componente (I), (II) y, dado el caso, el producto de reacción de (Ia) o (Ic) con (II) se aumenta habitualmente la temperatura. Por norma general, se atempera a aproximadamente 40 a aproximadamente 80 °C. La reacción exotérmica que se da a continuación produce un aumento de la temperatura. La temperatura de la preparación se mantiene a de aproximadamente 70 a aproximadamente 110 °C, por ejemplo, de aproximadamente 85 a 95 °C o en particular a de aproximadamente 75 a aproximadamente 85 °C, dado el caso el ajuste de la temperatura se realiza mediante medidas externas adecuadas, por ejemplo, calentamiento o enfriamiento.

45

Dado el caso, para acelerar la reacción se puede añadir a la mezcla de reacción catalizadores habituales en la química de poliuretanos. Se prefiere la adición de dilaurato de dibutilestano o diazabiciclooctano (DABCO). Cuando se desea un empleo de catalizador, el catalizador, por norma general, se añade en una cantidad de aproximadamente el 0,005 % en peso o aproximadamente el 0,01 % en peso a aproximadamente el 0,2 % en peso en relación con toda la preparación, a la mezcla de reacción.

50

55

La duración de la reacción depende del componente de poliol empleado, del poliisocianato monomérico empleado, otros compuestos con grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato, de la temperatura de reacción así como del catalizador dado el caso presente. Habitualmente, la duración total de la reacción asciende a de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 20 horas.

60

La mezcla del componente (I) que presenta grupos uretano, reactivo, en particular componente (Ib) con poliisocianato (II) hasta la homogeneidad se realiza a una temperatura de 20 °C a 100 °C, preferentemente entre 40 °C y 80 °C, dado el caso con adición de los disolventes ya descritos y dado el caso en una atmósfera de gas inerte.

65

En una forma de realización particular, los reactantes para la preparación del componente (I) que presenta grupos uretano reactivo y del poliisocianato (II) son idénticos, en particular cuando se usa como componente (I) que presenta grupos uretano el componente (Ib) que contiene grupos NCO. En esta forma de realización se prepara en primer lugar el componente (Ib) y, después de alcanzar un valor deseado de NCO o una viscosidad deseada, se extrae del 20 al 90 % en peso de la cantidad de la preparación. A la cantidad restante se añade de nuevo poliisocianato monomérico hasta una relación de NCO:OH de 2:1 a 10:1 y se continúa con la reacción hasta alcanzar un valor deseado de NCO o una viscosidad deseada. A continuación se produce la separación de poliisocianato monomérico que no ha reaccionado según al menos uno de los procedimientos descritos o en combinación de estos procedimientos. Al poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, obtenido de este modo se añade mediante mezcla la cantidad que se ha extraído anteriormente del componente (Ib) que presenta grupos uretano reactivo.

La ventaja particular del prepolímero de poliuretano de acuerdo con la invención es que, en función de la aplicación deseada, se pueden preparar prepolímeros de PU preparados a medida con respecto a la viscosidad, pobres en monómeros, en el caso de la reacción del componente (Ic), con contenido de grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato, incluso sin monómeros, con un alto contenido de isocianatos, al hacerse reaccionar los grupos terminales NCO de un medio de reacción pobre en monómeros de baja viscosidad, el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, con

- a) grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato todavía presentes de un medio de reacción de mayor peso molecular, el componente (Ia) o (Ic) y/o
- b) al mezclarse con el componente (Ib).

El prepolímero de poliuretano de acuerdo con la invención con grupos isocianato libres y bajo contenido en poliisocianato monomérico presenta preferentemente un contenido en poliisocianatos monoméricos de menos del 2 % en peso o menos del 1 % en peso o preferentemente menos del 0,5 % en peso. Estos límites se cumplen en particular para compuestos de isocianato muy volátiles que presentan solo un potencial limitado de riesgo para personas que se ocupan de su procesamiento, por ejemplo, para isoforonadiisocianato (IPDI), hexametildiiisocianato (HDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI) o ciclohexanodiisocianato. En determinados compuestos de isocianato muy volátiles, en particular los que presentan un elevado potencial de riesgo para personas que se ocupan de su procesamiento, su contenido en la composición de prepolímeros de PU de acuerdo con la invención asciende preferentemente a menos del 0,3 % en peso y de forma particularmente preferente a menos del 0,1 % en peso. A los compuestos de isocianato que se han mencionado en último lugar pertenece en particular toluilendiisocianato (TDI). En otra forma de realización preferente de la invención, el prepolímero de poliuretano presenta un contenido en poliisocianato monomérico, en particular MDI y/o TDI, de menos del 0,07 % en peso.

El prepolímero de poliuretano preparado de este modo con bajo contenido en poliisocianato monomérico se usa de forma apropiada junto con endurecedores habituales y/o humedad, en caso deseado en presencia de disolventes orgánicos y aceleradores habituales y aditivos, para adherir plásticos, metales y papeles, en particular de láminas y en particular en el campo del envase flexible, teniendo lugar la adhesión preferentemente a temperaturas entre 20 y 120 °C.

El prepolímero de poliuretano de acuerdo con la invención se caracteriza por las siguientes propiedades positivas o ventajosas:

- la viscosidad se encuentra en particular para el envase flexible de un intervalo bajo, por lo que se entiende una viscosidad (medida según Brookfield, norma ISO 2555) que asciende a 100 °C a de 100 mPas a 25 000 mPas, preferentemente de 200 mPas a 10 000 mPas y en particular de 250 a 5 000 mPas
- el contenido en isocianatos es alto y se encuentra en el intervalo del 1 al 10 % en peso, preferentemente en el intervalo del 2 al 7 % en peso.
- el contenido en monómeros de poliisocianato monomérico que no ha reaccionado, denominado en general también contenido de monómero residual, se puede encontrar claramente por debajo del 1 % en peso.
- no aparecen efectos antisellado.
- dispone de completa ausencia de productos en migración.

La ausencia de productos en migración se comprueba del siguiente modo (véase Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 87 (1991), páginas 280 y 281): una bolsa plana soldada se almacena a 70 °C cargada con ácido acético al 3 %. El contenido de la bolsa se diazotiza después de 2 h de tiempo de almacenamiento, se somete a un azoacoplamiento y se concentra en una columna de C₁₈. A continuación se determina la concentración por medio de fotometría. La migración de diisocianatos no volátiles y otros compuestos puede conducir a alteraciones, por ejemplo, durante el sellado de combinados de láminas adheridos, en particular en laminados de CPA/EVA.

Los prepolímeros de PU de acuerdo con la invención son adecuados en sustancia o como solución en disolventes orgánicos para adherir plásticos, metales y papeles, en particular para laminar aluminio y láminas de plástico así como láminas y papeles metalizados o recubiertos con óxido. En este caso se pueden añadir endurecedores

habituales, por ejemplo, alcoholes de mayor peso molecular polifuncionales (sistemas de 2 componentes) o adherirse directamente superficies con un contenido definido en humedad con los productos de acuerdo con la invención. Los combinados de láminas producidos con los productos de acuerdo con la invención muestran una elevada seguridad de procesamiento durante el sellado en caliente. Esto se debe posiblemente a la proporción muy reducida de productos de bajo peso molecular con capacidad de migración en el prepolímero.

Ahora se explica en particular la invención mediante ejemplos:

I Preparación y propiedades de los prepolímeros de PU

1.1 Ejemplo A

Preparación del componente (Ia):

En un aparato conocido por el experto en la materia se deshidrató una mezcla del 34 % en peso de un poliesterdiol, compuesto por ácido adípico, dietilenglicol y dipropilenglicol (NOH = 135) y el 16 % en peso de un polieterdiol (NOH = 188) a 80 °C. Después del enfriamiento a 40 °C, la mezcla deshidratada de poliéster/poliéter se mezcló con el 17 % en peso de TDI (Desmodur T 100, Bayer AG) (la relación de adición en este paso asciende a de 1,05 a 1,6:1), no debiendo superar la temperatura de reacción 70 °C. El final de la reacción se consiguió con un valor de titulación de NCO del 3,4 %.

Procesamiento posterior:

En un segundo paso se añadió el 33 % en peso del poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros:

Preparación del poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros:

En un aparato conocido por el experto en la materia se calentó un polieterdiol (NOH = 130) a 40 °C y se mezcló con 4,4'-difenilmetanodisocianato (MDI, Desmodur 44M, Bayer AG) en una relación de NCO:OH de 3:1 y se calentó con agitación, no debiendo superar la temperatura de reacción 80 °C. Después del tiempo habitual de agitación posterior (por ejemplo, de 1,5 a 2 horas con una preparación de 2 kg), se retiró mediante destilación el MDI restante con un aparato de destilación en capa fina. Después de la destilación, el valor de titulación de NCO ascendió al 6,1 %.

Reacción del componente (Ia) con el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros:

En un aparato conocido por el experto en la materia, el componente (Ia) preparado anteriormente se mezcló con el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, en las relaciones que se han indicado anteriormente de peso (la relación de adición en este paso asciende a de 0,15 a 0,55:1) y se calentó con agitación, no debiendo superar la temperatura de reacción 80 °C.

El final de la reacción se alcanzó con un valor de titulación de NCO del 4,4 % (valor teórico: 4,3 %).

La viscosidad, medida según Brookfield, husillo 27, 30 rpm, 70 °C, ascendió a 4520 mPas.

El contenido en poliisocianato monomérico libre se encontraba en el 0,06 % en peso de TDI y por debajo del 0,02 % en peso de MDI.

1.2 Ejemplo B

Preparación del componente (Ia):

En un aparato conocido por el experto en la materia se deshidrató una mezcla del 32,5 % en peso de un poliesterdiol, compuesto por ácido adípico, ácido isoftálico, ácido ftálico, dietilenglicol y dipropilenglicol (NOH = 130) y el 32,56 % en peso de un polieterdiol (NOH = 188) a 80 °C. Después del enfriamiento a 40 °C, la mezcla deshidratada de poliéster/poliéter se mezcló con el 22 % en peso de TDI (Desmodur T 100, Bayer AG) (la relación de adición en este paso asciende a de 1,26 a 1,66:1), no debiendo superar la temperatura de reacción 75 °C. El final de la reacción se consiguió con un valor de titulación de NCO del 3,8 %.

En un segundo paso se añadió el 12 % en peso del poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros:

Preparación del poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros:

En un aparato conocido por el experto en la materia se calentó un polieterdiol (NOH = 130) a 40 °C y se mezcló con 4,4'-difenilmetanodisocianato (MDI, Desmodur 44M, empresa Bayer AG) en una relación de NCO:OH de 3:1 y se calentó con agitación, no debiendo superar la temperatura de reacción 80 °C. Después del tiempo habitual de

agitación posterior (por ejemplo, de 1,5 a 2 horas con una preparación de 2 kg), se retiró mediante destilación el MDI restante con un aparato de destilación en capa fina. Después de la destilación, el valor de titulación de NCO ascendió al 6,1 %.

5 Reacción del componente (Ia) con el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros:

En un aparato conocido por el experto en la materia, el componente (Ia) preparado anteriormente se mezcló con el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, en las relaciones que se han indicado anteriormente de peso (la relación de adición en este paso asciende a 0,1:1) y se calentó con agitación, no debiendo superar la temperatura de reacción 80 °C.

El final de la reacción se alcanzó con un valor de titulación de NCO del 4,1 % (valor teórico: 4,1 %).

La viscosidad, medida según Brookfield, husillo 27, 30 rpm, 70 °C, ascendió a 4900 mPas.

El contenido en poliisocianato monomérico libre se encontraba por debajo del 0,02 % en peso de MDI y por debajo del 0,02 % en peso de TDI.

15

I.3 Ejemplo comparativo 1

En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, termómetro y tubo de secado se mezclaron 575,3 g de un polipropilenglicol (NOH = 109) y 156,9 g de un polipropilenglicol (NOH = 267) con 238,5 g de 2,4-toluidiisocianato y se calentaron con agitación. Antes de alcanzar una temperatura de masa de 90 °C se había quedado de forma no esencial por debajo de un valor de titulación de NCO del 4,5 % después de media hora. Después de adición de 28 g de 4,4'-difenilmetanodiisocianato se continuó agitando durante dos horas a 90 °C, después de lo cual se había conseguido un contenido de NCO del 4,57 % (teoría 4,59 %).

25

% de TDI monomérico: 0,03 % % de NCO: 4,57 (teoría 4,59)
% de MDI monomérico: 0,2 OH/NCO (paso 1) = 0,68:1

OH/NCO (paso 2) = 10:1, en relación con el resto OH del paso 1

30 La viscosidad, medida según Brookfield, husillo 27, 30 rpm, 70 °C, ascendió a 1000 mPas.

1.4 Ejemplo comparativo 2

En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, termómetro y tubo de secado se mezclaron 411,7 g de un polipropilenglicol (NOH = 109) y 104,4 g de 2,4-toluidiisocianato y se calentaron con agitación. Antes de alcanzar una temperatura de masa de 90 °C se había alcanzado un valor de titulación de NCO del 4,56 % después de media hora, con lo que se había quedado de forma no esencial por debajo del valor teórico del 4,88 %. Después de adición de 25 g de 4,4'-difenilmetanodiisocianato se continuó agitando durante dos horas a 90 °C, después de lo cual se había conseguido un contenido de NCO del 4,61 % (teoría 4,65 %).

40

% de TDI monomérico: 0,03 % % de NCO: 4,7 (teoría 4,77)
% de MDI monomérico: 2,5 OH/NCO (paso 1) = 1:1

OH/NCO (paso 2) = 1:1,6, en relación con el resto OH del paso 1.

La viscosidad, medida según Brookfield, husillo 27, 30 rpm, 60 °C, ascendió a 1980 mPas.

45 1.5 Ejemplo C

Preparación del componente (Ib):

En un aparato conocido por el experto en la materia se deshidrataron el 63,5 % en peso de un polieterdiol (NOH = 188) a 80 °C. Después del enfriamiento a 40 °C, el polieterdiol deshidratado se mezcló con el 36,5 % en peso de TDI (Desmodur T 100, empresa Bayer AG) (la relación de adición en este paso asciende a 3:1), no debiendo superar la temperatura de reacción 80 °C. El final de la reacción se alcanzó con un valor de titulación de NCO del 8,8 % (teoría: 8,8 %).

55 Preparación del poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros:

En un aparato conocido por el experto en la materia se calentó un polieterdiol (NOH = 130) a 40 °C y se mezcló con 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI, Desmodur 44M, empresa Bayer AG) en una relación de NCO:OH de 3:1 y se calentó con agitación, no debiendo superar la temperatura de reacción 80 °C. Después del tiempo habitual de agitación posterior (por ejemplo, de 1,5 a 2 horas con una preparación de 2 kg), se retiró mediante destilación el MDI restante con un aparato de destilación en capa fina. Después de la destilación, el valor de titulación de NCO ascendió al 6,1 %.

60

Preparación de la mezcla del componente (Ib) y del poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros:

5 En un aparato conocido por el experto en la materia se mezcló el 80 % en peso del componente (Ib) que se ha preparado anteriormente con el 20 % en peso del poliisocianato (II) que presentan grupos uretano, pobre en monómeros, y se homogeneizó con agitación y calentamiento, no debiendo superar la temperatura de mezcla 70 °C. La mezcla homogénea tenía un valor de titulación de NCO del 8,2 % (teoría 8,3 %). La viscosidad, medida según Brookfield, husillo 27, 30 rpm, 50 °C ascendió a 5000 mPas. El contenido de poliisocianato monomérico libre se encontraba por debajo del 0,02 % en peso (contenido de monómeros de MDI) o en el 0,7 % en peso (contenido de monómeros de TDI).

1.6 Ejemplo D

Preparación del componente (Ic):

15 En un aparato conocido por el experto en la materia se deshidrató el 32 % en peso de un poliesterdiol, compuesto por ácido adípico, dietilenglicol, dipropilenglicol, ácido isoftálico y ácido ftálico (NOH = 125) a 80 °C. Después del enfriamiento a 40 °C, la mezcla deshidratada de poliéster se mezcló con el 5 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI, Desmodur 44M, empresa Bayer AG) (la relación de adición en este paso asciende a de 0,4 a 0,6:1), no debiendo superar la temperatura de reacción 80 °C. El final de la reacción se consiguió con un valor de titulación de NCO del 0 %.

Procesamiento posterior:

25 En un segundo paso se añadió el 63 % en peso del poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros:

Preparación del poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros:

30 En un aparato conocido por el experto en la materia se calentó un polieterdiol (NOH = 130) a 40 °C y se mezcló con 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) en una relación de NCO:OH de 3:1 y se calentó con agitación, no debiendo superar la temperatura de reacción 80 °C. Después del tiempo habitual de agitación posterior (por ejemplo, de 1,5 a 2 horas con una preparación de 2 kg), se retiró mediante destilación el MDI restante con un aparato de destilación en capa fina. Después de la destilación, el valor de titulación de NCO ascendió al 6,1 %.

Reacción del componente (Ic) con el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros:

40 En un aparato conocido por el experto en la materia, el componente (Ic) preparado anteriormente se mezcló con el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, en las relaciones que se han indicado anteriormente de peso (la relación de adición en este paso asciende a de 1,0 a 1,4:1) y se calentó con agitación, no debiendo superar la temperatura de reacción 80 °C. El final de la reacción se alcanzó con un valor de titulación de NCO del 2,0 % (valor teórico: 2,3 %). La viscosidad, medida según Brookfield, husillo 27, 30 rpm, 100 °C, ascendió a 22.500 mPas. El contenido en poliisocianato monomérico libre (contenido en monómeros de MDI) se encontraba por debajo del 0,02 % en peso.

II. Exámenes en cuanto a la técnica de adhesión de los prepolímeros de PU

II. a)

50 Para los exámenes en cuanto a la técnica de adhesión se llevaron a cabo ensayos de laminación en una máquina laminadora de la empresa Polytype.

55 Para esto se mezcló el prepolímero de poliuretano de acuerdo con la invención de los ejemplos A + B con un poliéster-polioléter (Liofol UR 6067-27, empresa Henkel, número de OH = 255) en relación de mezcla de 9:1 para el ejemplo A y de 8,5:1 para el ejemplo B y a continuación se aplicó a 70 °C. El peso de aplicación de la mezcla ascendió a 2 g/m².

Se laminó:

- 60
- lámina de CPP (polipropileno fundido)/aluminio con un espesor de lámina de 50 micrómetros/12 micrómetros,
 - lámina de polietileno (lámina de LLDPE) con un espesor de lámina de 70 micrómetros,
 - lámina de CPA (poliamida fundida) con un espesor de lámina de 40 micrómetros,
 - lámina de polietileno (lámina de LDPE, pigmentada en blanco) con un espesor de lámina de 35 micrómetros.

65

Se midieron la adherencia del combinado y la adherencia del cordón de sellado con una máquina de ensayo de tracción universal Zwick Z2.5 en tiras de 15 mm de anchura. (velocidad de ensayo: 100 mm/min, ángulo de retirada 90°)

5 Los resultados se indican en N/15 mm y están listados para el ejemplo A para el combinado de láminas CPP/aluminio con LLDPE en la tabla 1 (Tabla 1), para el combinado de láminas CPA/LDPE en la tabla 2 (Tabla 2) y para el ejemplo B para el combinado de láminas CPP/aluminio con LLDPE en la tabla 3 (Tabla 3) así como para el combinado de láminas CPA/LDPE en la tabla 4 (Tabla 4), para el combinado de láminas.

10 II. b)

Para los exámenes en cuanto a la técnica de adhesión se llevaron a cabo ensayos de laminación en una máquina laminadora de la empresa Polytype.

15 Para esto se mezcló el prepolímero de poliuretano de acuerdo con la invención del ejemplos C con un poliéster-polioléter (Liofol UR 6070, empresa Henkel, número de OH = 142) en relación de mezcla de 100:65 y se aplicó a 80 °C. El peso de aplicación de la mezcla ascendió a 2 g/m².

Se laminó:

- 20
- lámina de polietilentereftalato (PET)/aluminio con un espesor de lámina de 12 micrómetros/12 micrómetros,
 - lámina de polietileno (lámina de LLDPE) con un espesor de lámina de 70 micrómetros,
 - lámina de CPA (poliamida fundida) con un espesor de lámina de 40 micrómetros,
 - lámina de polietileno (LDPE) con un espesor de lámina de 35 micrómetros.

25 Se midieron la adherencia del combinado y la adherencia del cordón de sellado con una máquina de ensayo de tracción universal Zwick Z2.5 en tiras de 15 mm de anchura. (velocidad de ensayo: 100 mm/min, ángulo de retirada 90°)

30 Los resultados se indican en N/15 mm y están listados en la tabla 5 (Tabla 5) para la medición del estrato interior (PET)/aluminio con PE (LLDPE) y para la medición de CPA con LDPE en la tabla 6 (Tabla 6).

II. c)

35 Para los exámenes en cuanto a la técnica de adhesión se llevaron a cabo ensayos de laminación en una máquina laminadora de la empresa Polytype.

40 Para esto se mezcló el prepolímero de poliuretano de acuerdo con la invención del ejemplo D con un poliéster-polioléter (Liofol UR 6067-27, empresa Henkel, número de OH = 255) en relación de mezcla de 17:1 y se aplicó a 90 °C. El peso de aplicación de la mezcla ascendió a 2 g/m².

Se laminó:

- 45
- lámina de CPP (polipropileno fundido)/aluminio con un espesor de lámina de 50 μm/12 μm,
 - lámina de polietileno (lámina de LLDPE) con un espesor de lámina de 70 μm,

50 Se midieron la adherencia del combinado y la adherencia del cordón de sellado del estrato interior CPP/aluminio con PE con una máquina de ensayo de tracción universal Zwick Z2.5 en tiras de 15 mm de anchura. (velocidad de ensayo: 100 mm/min, ángulo de retirada 90°)

Los resultados se indican en N/15 mm y están listados en la tabla 7 (Tabla 7).

III. Resultados

55 Tab. 1

Endurecimiento	Adherencia de combinado	Adherencia de cordón de sellado
3 días	1,0 N/15 mm	18,6 N/15 mm
7 días	1,2 N/15 mm	22,6 N/15 mm
14 días	3,1 N/15 mm	23,1 N/15 mm

ES 2 610 388 T3

Tab. 2

Endurecimiento	Adherencia de combinado	Adherencia de cordón de sellado
3 días	3,4 N/15 mm	20,2 N/15 mm
7 días	4,8 N/15 mm	26,0 N/15 mm
14 días	6,3 N/15 mm	35,4 N/15 mm

Tab. 3

Endurecimiento	Adherencia de combinado	Adherencia de cordón de sellado
3 días	4,3 N/15 mm	28,1 N/15 mm
7 días	3,7 N/15 mm	22,4 N/15 mm
14 días	3,1 N/15 mm	22,2 N/15 mm

Tab. 4

Endurecimiento	Adherencia de combinado	Adherencia de cordón de sellado
3 días	3,8 N/15 mm	21,8 N/15 mm
7 días	6,1 N/15 mm	32,6 N/15 mm
14 días	5,8 N/15 mm	40,6 N/15 mm

Tab. 5

Endurecimiento	Adherencia de combinado	Adherencia de cordón de sellado
4 días	2,0 N/15 mm	41,0 N/15 mm
7 días	7,3 N/15 mm	40,0 N/15 mm
11 días	7,9 N/15 mm	43,0 N/15 mm
14 días	7,8 N/15 mm	43,5 N/15 mm

Tab. 6

Endurecimiento	Adherencia de combinado	Adherencia de cordón de sellado
4 días	9,5 N/15 mm	43,0 N/15 mm
7 días	6,2 N/15 mm	38,0 N/15 mm
11 días	6,4 N/15 mm	40,0 N/15 mm
14 días	6,4 N/15 mm	40,6 N/15 mm

Tab. 7

Endurecimiento	Adherencia de combinado	Adherencia de cordón de sellado
3 días	7,3 N/15 mm	43,3 N/15 mm
7 días	9,0 N/15 mm	36,8 N/15 mm
14 días	8,9 N/15 mm	44,1 N/15 mm

El almacenamiento y la medición de las láminas laminadas se realizaron a temperatura ambiente.

IV Descripción de los métodos de medición:

- 5 - la determinación del poliisocianato monomérico en los prepolímeros de poliuretano de acuerdo con la invención se realizó mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) o cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) según un método interno de la empresa.
- Los datos viscosimétricos se determinaron con el viscosímetro "Brookfield Digital Viscometer RVTDV-II", husillo 27 según la norma ISO 2555.
- el número de hidroxilo (NOH) se determinó según la norma ISO 4326.
- 10 - el contenido en NCO se determinó mediante titulación según Spiegelberger (norma EN ISO 11909).

REIVINDICACIONES

1. Prepolímero de poliuretano con un contenido en NCO del 2 % en peso al 10 % en peso (según Spiegelberger, norma EN ISO 11909), un número de OH de 0 y un contenido en poliisocianatos monoméricos de como máximo el 2 % en peso, obtenible
- 5
- A) mediante mezcla de
- 10 I) al menos un componente (I) que presenta grupos uretano, reactivo, que contiene tanto grupos NCO como grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato con
- II) al menos un poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, pudiendo obtenerse el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, mediante reacción de
- 15 - al menos un poliisocianato monomérico con al menos un poliol en una relación de NCO:OH de 2:1 a 10:1 y posterior separación de poliisocianato monomérico que no ha reaccionado y
- encontrándose la parte en peso del componente (I) que presenta grupos uretano, reactivo, en la mezcla de componente (I) y poliisocianato (II) en el intervalo del 20-90 % en peso,
- 20 B) así como, dado el caso, posterior reacción de los componentes (I) y (II).
2. Prepolímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el contenido en poliisocianatos monoméricos asciende como máximo al 1 % en peso.
3. Prepolímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la viscosidad a 100 °C asciende a de 100 mPas a 25.000 mPas, medida según Brookfield (norma ISO 2555).
- 25
4. Prepolímero de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el componente (I) se puede obtener mediante reacción de al menos un compuesto que lleva grupos funcionales reactivos frente a isocianatos con al menos un poliisocianato monomérico asimétrico seleccionado del grupo:
- 30 todos los isómeros del toluilendiisocianato (TDI), en forma de isómeros puros o como mezcla de varios isómeros; 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-diisocianato (isoforonadiisocianato, IPDI); 2,4-difenilmetanodiisocianato.
- 35
5. Prepolímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el componente (I) está caracterizado por
- 40 a) una masa molar de 500 a 20.000 g/mol, determinada mediante cromatografía de permeación en gel (CPG),
- b) una viscosidad de 500 a 25.000 mPas, determinada según Brookfield (norma ISO 2555), a una temperatura de 20 °C a 100 °C,
- c) un contenido en NCO en el intervalo del 1 al 10 % en peso, determinado según Spiegelberger (norma EN ISO 11909) y
- d) un número de OH determinado según la norma ISO 4326 en el intervalo de 5 a 50.
- 45
6. Prepolímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 a 5, caracterizado por que el poliisocianato (II) que presenta grupos poliuretano, pobre en monómeros, posee un contenido en poliisocianato monomérico que no ha reaccionado del 0 al 0,5 % en peso en relación con (II) y un número de OH de 0.
- 50
7. Procedimiento para la preparación de un prepolímero de poliuretano de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizado por que
- en una primera etapa de reacción se prepara al menos un componente que presenta grupos uretano, reactivo
- 55 (I) al hacerse reaccionar al menos un poliisocianato monomérico asimétrico con al menos un compuesto que lleva grupos funcionales reactivos frente a isocianatos en relación de NCO:OH entre 1,05 a 1,8:1 hasta que los grupos NCO más reactivos del poliisocianato monomérico hayan reaccionado prácticamente por completo con una parte de los grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato disponibles
- 60 - en una segunda etapa se prepara al menos un poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, mediante reacción de al menos un poliisocianato monomérico con al menos un poliol en relación de NCO:OH de 2:1 a 10:1 con posterior separación de poliisocianato monomérico que no ha reaccionado y a continuación se mezcla el componente (I) que presenta grupos uretano reactivo y poliisocianato (II), añadiéndose el poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, en exceso en relación con los grupos funcionales reactivos frente a isocianato todavía libres del componente (I) que presenta grupos uretano y se deja reaccionar.
- 65

8. Procedimiento para la preparación del poliisocianato (II) que presenta grupos uretano, pobre en monómeros, de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que se realiza la retirada del exceso de diisocianato monomérico de la mezcla de reacción mediante procedimientos de destilación, extracción, cromatografía, cristalización en solitario o, dado el caso, en combinación de los procedimientos indicados.

5 9. Uso de un prepolímero de PU, preparado de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 así como de acuerdo con las reivindicaciones 7 y 8, junto con endurecedores habituales y/o humedad, dado el caso en presencia de disolventes orgánicos y aceleradores y aditivos habituales para adherir plásticos, metales y papel, en particular láminas.

10 10. Uso de un prepolímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 9 como adhesivo para envases flexibles.