

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 007**

51 Int. Cl.:

C08G 71/00 (2006.01)
C08G 18/69 (2006.01)
C08G 71/04 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2015 PCT/FR2015/050638**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2015 WO15140458**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2015 E 15719772 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3119835**

54 Título: **Prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato de viscosidad pequeña y su utilización en la fabricación de una composición adhesiva muticomponente**

30 Prioridad:

19.03.2014 FR 1452276

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

10.02.2021

73 Titular/es:

**BOSTIK SA (100.0%)
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**MICHAUD, GUILLAUME;
PEREIRA, MARJORIE y
SIMON, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 805 007 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

Prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato de viscosidad pequeña y su utilización en la fabricación de una composición adhesiva multicomponente

5 La presente invención se refiere a un prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato ((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato)) (PP2) de viscosidad pequeña, su procedimiento de preparación y su utilización en la fabricación de una composición adhesiva.

La invención se refiere igualmente a un sistema multicomponente que comprende al menos:

- como primer componente (denominado componente A), una composición que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención, y
- 10 - como segundo componente (denominado componente B), una composición que comprende al menos un endurecedor que comprende al menos dos grupos amina primaria NH_2 (B1).

La invención se refiere igualmente a un procedimiento de ensamblaje de materiales por encolado que utiliza al menos un prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención.

15 Desde hace mucho tiempo se conocen composiciones adhesivas (de pegamento o de masilla) a base de poliuretano, principalmente en forma de sistemas multicomponentes (generalmente bicomponentes) en las que los (dos) componentes reactivos necesarios para la síntesis del poliuretano se almacenan de forma separada y se mezclan en el último momento antes de la utilización de la composición adhesiva.

20 Para que dicho sistema se utilice correctamente, los componentes reactivos deben presentar por una parte una reactividad suficiente para que la reacción tenga lugar y se realice rápidamente y por otra parte una viscosidad adaptada a la temperatura de mezcla para que esta se realice fácilmente.

Tradicionalmente, la síntesis de un poliuretano tiene lugar mediante una reacción de poliadición entre un polioliol y un poliisocianato.

25 Sin embargo, los poliisocianatos son compuestos muy sensibles en presencia de la humedad atmosférica y es necesario tomar las medidas apropiadas para evitar su reticulación prematura y, por lo tanto, su pérdida de reactividad, durante su manipulación y su almacenamiento (condiciones anhidras). Además, algunos de estos compuestos, tales como el diisocianato de hexametileno (HDI), el diisocianato de isofona (IPDI), el diisocianato de tolueno (TDI) o el diisocianato de difenilmetano (MDI), denominados con el término de "diisocianato monómero" en la parte siguiente de la presente solicitud, son conocidos porque presentan riesgos toxicológicos para el ser humano y el medioambiente, y los más volátiles pueden incluso generar emisiones tóxicas.

30 Por lo tanto, se debe evitar la utilización y el almacenamiento de gran cantidad de dichos poliisocianatos, ya que esto hace necesaria la utilización de dispositivos de seguridad complejos y costosos adaptados a su utilización y su almacenamiento. En particular, se desea evitar utilizar dichos compuestos durante la última etapa de la síntesis del poliuretano, con el fin de poder poner a disposición del público composiciones adhesivas a base de poliuretano en forma de sistemas multicomponentes, más respetuosos con el ser humano y su medioambiente y más estables durante el almacenamiento.

35 Por la solicitud de patente US 2007/0151666 se conocen composiciones de pegamento o de masilla en forma de sistema bicomponente, obtenidas por mezcla de un componente A que comprende al menos dos grupos ciclocarbonato con un compuesto B que comprende al menos dos grupos amina primaria y/o secundaria. El componente A puede ser entre otros un prepolímero que comprende grupos éster o isocianato funcionalizados con carbonato de glicerol. En particular, los ejemplos muestran composiciones de pegamento o de masilla que comprenden un poli(hidroxiuretano-uretano) en los que el compuesto A es un prepolímero o una mezcla de prepolímeros de poliuretano funcionalizado con carbonato de glicerol.

45 Aunque estas composiciones presentan la ventaja de no utilizar poliisocianato durante la mezcla de los compuestos A y B, presentan el inconveniente de utilizar un compuesto A muy viscoso, incluso sólido a baja temperatura, que debe bien calentarse a una temperatura de al menos 125°C susceptible de provocar una degradación térmica del compuesto, o bien disolverse en una gran cantidad de solvente (aproximadamente 50% en peso de acetato de etilo en los ejemplos) para poder ser suficientemente líquido para que se pueda realizar la mezcla con el compuesto B. Sin esto, es probable que la mezcla coja masa y ponga fuera de servicio las líneas de producción. La utilización de estas condiciones de operación es, sin embargo, poco adecuada cuando se desea poner a punto un procedimiento de preparación económico, rápido de realización y respetuoso con el ser humano y el medioambiente.

50 Una mezcla incorrecta de los compuestos A y B puede conducir igualmente a un producto que no presenta las propiedades y características buscadas.

Además, cuando se desean formular composiciones en forma de kit transportable, práctico, fácil y rápido de realizar bajo demanda (*"do it yourself"*), la mezcla de los reactivos se debe poder hacer, en la medida de lo posible, en volúmenes limitados y a baja temperatura, principalmente a temperatura ambiente.

5 Así, las composiciones de pegamento o de masilla en forma de sistema bicomponente que existen con base de poli(hidroxiuretano-uretano) no permiten total satisfacción y siguen siendo mejorables.

10 Por consiguiente, existe una necesidad de disponer de composiciones adhesivas a base de poliuretano que no empleen, por una parte, polisocianato como reactivo de fin de síntesis del poliuretano y, principalmente, monómero de diisocianato potencialmente tóxico en la última etapa de síntesis de poliuretano y que permitan, por otra parte, subsanar los inconvenientes de la técnica anterior, conservando al mismo tiempo propiedades adhesivas satisfactorias.

Igualmente es necesario formular composiciones con base de poliuretano, disponibles en forma de sistema multicomponente y principalmente bicomponente que sean más fáciles de preparar en comparación con la técnica anterior, por ejemplo a una temperatura de mezcla inferior a 95°C, preferentemente inferior o igual a 80°C, más preferentemente inferior o igual a 60°C y mejor aún próxima a la temperatura ambiente (23°C).

15 En particular, es necesario encontrar composiciones disponibles en forma de sistemas multicomponentes, principalmente transportables (kits), respetuosos con el ser humano y el medioambiente.

En particular, es necesario disponer de sistemas multicomponente cuya realización lleve a composiciones adhesivas, principalmente composiciones de pegamento o de masilla, que presenten propiedades adhesivas satisfactorias.

20 Igualmente es necesario disponer de sistemas multicomponentes cuya realización lleve a composiciones adhesivas, principalmente composiciones de pegamento o de masilla, que presenten características mecánicas (por ejemplo, elongación y/o módulo) adaptadas a la utilización de la composición adhesiva.

25 Además es necesario poner a punto un procedimiento de preparación de tales composiciones adhesivas que sea económico, rápido de preparación y respetuoso con el ser humano y con el medioambiente. Se busca principalmente un procedimiento de preparación de tales composiciones poco costoso en energía y que no utilice una gran cantidad de solvente, contrariamente a los procedimientos de preparación existentes.

30 De forma sorprendente, se ha encontrado que la reacción de un prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO particular con carbonato de glicerol, en condiciones particulares, permite obtener un prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato poco viscoso a baja temperatura, principalmente a una temperatura inferior a 95°C, preferentemente inferior o igual a 80°C, más preferentemente inferior o igual a 60°C, y mejor aún cercana a la temperatura ambiente (que va de 15 a 35°C), permitiendo así formular fácilmente en dichas condiciones, principalmente sin solvente, una composición que presenta propiedades adhesivas satisfactorias y disponible en forma de sistema multicomponente.

35 La presente invención tiene, por lo tanto como objetivo, en primer lugar un prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) susceptible de obtenerse mediante un procedimiento de preparación según la invención, tal como se define en uno cualquiera de los párrafos siguientes.

40 Se ha observado que el prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) obtenido de esta forma por funcionalización completa de los grupos NCO de un prepolímero de poliuretano con terminación NCO (PP1), presenta una viscosidad, medida a igual temperatura, comparativamente menor que la de los prepolímeros de poliuretano funcionalizados con carbonato de glicerol, divulgados en la técnica anterior, permitiendo así formular de forma fácil y rápida una composición adhesiva sin solvente, en forma de sistema multicomponente, a una temperatura a una temperatura de mezcla T3 inferior a 95°C, preferentemente inferior o igual a 80°C, más preferentemente inferior o igual a 60°C y, mejor todavía, cercana a la temperatura ambiente (que va de 15 a 35°C).

45 Se ha observado, por otra parte, que utilizando el prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención, se podían fabricar composiciones adhesivas sin solvente que presentan buenas propiedades de humectabilidad y buenas características mecánicas, adaptadas para el recubrimiento de superficies, y propiedades adhesivas satisfactorias para el ensamblaje por encolado de al menos dos materiales.

La presente invención tiene como objetivo en segundo lugar un procedimiento de preparación de dicho prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) que comprende:

- 50 - en una primera etapa (denominada E1), preparar un prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1) mediante una reacción de poliadición:
 - (i) de al menos un diisocianato elegido entre los diisocianatos alifáticos o aromáticos siguientes, y sus mezclas:
 - a1) el diisocianato de isoforona (IPDI),
 - a2) el diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI),
 - 55 a3) el 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI)

(ii) con al menos un poliol elegido entre los poliéter polioles y los polidieno polioles, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C, en condiciones anhidras y en cantidades de diisocianato y de poliol que llevan a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que va de 1,6 a 1,9; y después

5 - en una segunda etapa (denominada E2), hacer reaccionar en condiciones anhidras, a una temperatura de reacción T2 inferior a 95°C, el producto formado en la primera etapa (E1) con al menos un carbonato de glicerol en una cantidad tal que el conjunto de los grupos NCO presentes en el medio de reacción a la salida de la etapa E1 reaccione en presencia del carbonato de glicerol. Se utiliza una cantidad de carbonato de glicerol que lleva a una relación molar NCO/OH, denominada r_2 , que va de 0,9 a 1,0, preferentemente de 0,95 a 1,0.

10 La presente invención tiene como objetivo, en tercer lugar, un sistema multicomponente, preferentemente sin solvente, que comprende:

15 - como primer componente (denominado componente A), una composición que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención, y
 - como segundo componente (denominado componente B), una composición que comprende al menos un endurecedor que comprende al menos dos grupos amina primaria NH₂ (denominado endurecedor aminado (B1)).

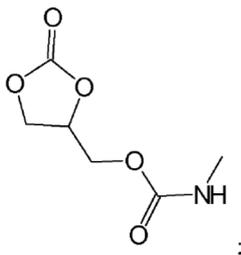
La presente invención tiene igualmente como objetivo, en cuarto lugar, la utilización del prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención para la fabricación de una composición adhesiva (pegamento o masilla), principalmente sin solvente.

20 La presente invención tiene igualmente como objetivo, en quinto lugar, un procedimiento de ensamblaje de materiales por encolado que utiliza al menos un prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención.

Otros objetivos y características de la presente invención aparecerán más claramente de la lectura de la descripción y de los ejemplos.

25 En la presente solicitud, en ausencia de indicación en sentido contrario:

- las cantidades expresadas en forma de porcentaje corresponden a porcentajes peso/peso;
- por grupo ciclocarbonato, se entiende que se denomina al grupo (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato), es decir un grupo monovalente que responde a la fórmula siguiente:



30 - las masas molares medias en número, expresadas en gramo por mol (g/mol) se determinan por cálculo mediante el análisis del contenido de grupos terminales (NCO, OH y ciclocarbonato) expresado en miliequivalentes por gramo (meq/g) y la funcionalidad (número de funciones NCO, OH o ciclocarbonato por mol) del compuesto considerado (prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1), poliol, carbonato de glicerol o prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2), respectivamente);

35 - por "prepolímero de poliuretano", se denomina un intermedio de síntesis de un poliuretano, que corresponde a un polímero que comprende en su cadena principal al menos dos grupos uretano y al menos dos funciones reactivas (por ejemplo, isocianato o ciclocarbonato) que le permiten experimentar al menos una reacción de poliadición. Dicho prepolímero de poliuretano es susceptible de obtenerse por reacción de poliadición de al menos un poliol con al menos un poliisocianato.

40 En particular, se denomina "prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO" a un prepolímero de poliuretano que comprende al menos dos grupos isocianato (NCO) que le permiten experimentar una reacción de poliadición en presencia de un ciclocarbonato (carbonato de glicerol). Dicho prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO es susceptible de obtenerse por reacción de poliadición de al menos un poliol con un exceso estequiométrico de poliisocianato(s). Este exceso estequiométrico se puede traducir por una relación molar NCO/OH estrictamente superior a 1, que corresponde a la relación molar entre el número de grupos isocianato (NCO) y el número de grupos hidroxilo (OH) que llevan las especies portadoras de dichas funciones presentes en el medio de reacción de la preparación del poliuretano. En el procedimiento

de preparación del prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1) de la invención, esta relación se denomina r_1 .

En particular, se denomina “prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato” a un prepolímero de poliuretano que comprende al menos dos grupos ciclocarbonato que le permiten experimentar una reacción de poliadición en presencia de una poliamina. Dicho poliuretano con terminaciones ciclocarbonato se obtiene por funcionalización completa de los grupos isocianato de un poliisocianato por medio de carbonato de glicerol. La funcionalización completa de los grupos isocianato con carbonato de glicerol se puede obtener mezclando los reactivos en cantidad estequiométrica o con un exceso estequiométrico de carbonato de glicerol. Esto se traduce por una relación molar NCO/OH inferior o igual a 1. En el procedimiento de preparación del prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) de la invención, esta relación se denomina r_2 ;

- por “endurecedor aminado (B1)” se entiende que se denomina el endurecedor que comprende al menos dos grupos amina primaria NH_2 (B1) utilizado según la invención;
- la relación molar NCO/OH denominada r_1 corresponde a la relación molar entre el número de grupos isocianato y el número de grupos hidroxilo que llevan respectivamente el conjunto de los isocianato(s) y alcohol(es) presentes en el medio de reacción de la etapa E1;
- la relación molar NCO/OH denominada r_2 corresponde a la relación molar entre el número de grupos isocianato sin reaccionar después de la etapa precedente (E1) y el número de grupos hidroxilo que llevan respectivamente el conjunto de los isocianato(s) y alcohol(es) presentes en el medio de reacción de la etapa E2;
- el índice de hidroxilo de un producto alcohólico (en particular poliol o carbonato de glicerol que puede estar puro o en forma de mezcla) representa el número de funciones hidroxilo por gramo de producto, y se expresa en el texto de la presente solicitud en forma del número equivalente de miligramos de potasa (KOH) utilizados en la dosificación de las funciones hidroxilo, por gramo de producto;
- la medida de la viscosidad a 23°C se puede hacer por medio de un viscosímetro Brookfield según la norma ISO 2555. Típicamente, la medida realizada a 23°C puede hacerse por medio de un viscosímetro Brookfield RVT, de una aguja adaptada al intervalo de viscosidad y a una velocidad de rotación de 20 revoluciones por minuto (rpm);
- la medida de la viscosidad a 60°C se puede hacer por medio de un viscosímetro Brookfield RVT acoplado con un módulo calefactor de tipo Thermosel de la marca Brookfield, de un móvil adaptado al intervalo de viscosidad y a una velocidad de rotación de 20 revoluciones por minuto;
- los diferentes modos de realización descritos en la presente solicitud se pueden combinar entre ellos.

La presente invención tiene como objetivo un procedimiento de preparación de un prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) que comprende:

- en una primera etapa (denominada E1), preparar un prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1) mediante una reacción de poliadición:
 - (i) de al menos un diisocianato elegido entre los diisocianatos alifáticos o aromáticos siguientes, y sus mezclas:
 - a1) el diisocianato de isoforona (IPDI) (cuyo porcentaje en peso del grupo isocianato es igual a 38% en peso aproximadamente con respecto al peso de IPDI),
 - a2) el diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) (cuyo porcentaje en peso del grupo isocianato es igual a 48% en peso aproximadamente con respecto al peso de 2,4-TDI),
 - a3) el 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI) (cuyo porcentaje en peso del grupo isocianato es igual a 34% en peso aproximadamente con respecto al peso de 2,4'-MDI),
 - (ii) con al menos un poliol elegido entre los poliéter polioles y los polidieno polioles, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato(s) y de poliol(es) que llevan a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que va de 1,6 a 1,9, y después
- en una segunda etapa (denominada E2), hacer reaccionar en condiciones anhidras, a una temperatura de reacción T2 inferior a 95°C, el producto formado en la primera etapa E1 con al menos un carbonato de glicerol en una cantidad de carbonato de glicerol que lleva a una relación molar NCO/OH, denominada r_2 , que va de 0,9 a 1,0, preferentemente de 0,95 a 1,0.

Después de la etapa E1, el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1) obtenido es tal que el contenido de grupos NCO (también denominado “tasa de NCO” y representado por %NCO) presentes en el medio de reacción en la etapa E1 va preferentemente de 0,5 a 5,7%, más preferentemente de 0,7 a 3% y mejor aún de 1 a 2,5%, con respecto al peso del medio de reacción en la etapa E1.

Por "contenido de grupos NCO" (también denominado "tasa de NCO" y representado por %NCO) se entiende el contenido en grupo isocianato que llevan el conjunto de los compuestos presentes en el medio de reacción, es decir el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1) formado y las otras especies que llevan grupo(s) isocianato presentes, tales como los monómeros de diisocianato que no han reaccionado. Este contenido de grupo NCO se puede calcular de forma bien conocida por el experto en la técnica y se expresa en porcentaje en peso con respecto al peso total del medio de reacción.

Después de la etapa E2, el medio de reacción no presenta monómeros diisocianato potencialmente tóxicos (IPDI, TDI, MDI). El prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención no presenta, por lo tanto, riesgos toxicológicos relacionados con la presencia de dichos monómeros.

Después de la etapa E2, el prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención presenta preferentemente de 0,1 a 1,5 miliequivalentes de grupos ciclocarbonato por gramo de dicho prepolímero (PP2), más preferentemente de 0,15 a 1 miliequivalente de grupos ciclocarbonato por gramo de dicho prepolímero (PP2) y mejor aún de 0,2 a 0,8 miliequivalentes de grupos ciclocarbonato por gramo de dicho prepolímero (PP2).

El(los) diisocianato(s) que se puede(n) utilizar para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO utilizado(s) según la invención se elige(n) preferentemente entre los diisocianatos siguientes, y sus mezclas:

- a1) el diisocianato de isoforona (IPDI),
- a2) el diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI).

Más preferentemente, el diisocianato i) es el 2,4-TDI o está constituido esencialmente por 2,4-TDI.

El(los) diisocianato(s) i) que se puede(n) utilizar según la invención (citados en a2 y a3 anteriormente) puede(n) utilizarse en forma de una mezcla que contiene esencialmente dicho(s) diisocianato(s) y un contenido pequeño de compuesto(s) diisocianato(s) residual(es) producto de la síntesis de dicho(s) diisocianato(s). El contenido de compuesto(s) diisocianato(s) residual(es) tolerado (correspondiente a los isómeros del 2,4-TDI y del 2,4'-MDI, respectivamente) es tal que la utilización de dicha mezcla en la preparación del prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO utilizado según la invención no tiene influencia en las propiedades finales de dicho prepolímero de poliuretano.

Por ejemplo, el(los) diisocianato(s) i) que se puede(n) utilizar según la invención (citados en a2 y a3 anteriormente) puede(n) utilizarse en forma de una mezcla que contiene al menos 99% en peso de diisocianato(s) y menos de 1% en peso de compuesto(s) diisocianato(s) residual(es), preferentemente en forma de una mezcla que contiene al menos 99,5% en peso de diisocianato(s) y menos de 0,5% en peso de compuesto(s) diisocianato(s) residual(es), más preferentemente en forma de una mezcla que contiene al menos 99,8% en peso de diisocianato(s) y menos de 0,2% en peso de compuesto(s) diisocianato(s) residual(es), con respecto al peso de dicha mezcla.

Preferentemente el contenido en compuesto(s) diisocianato(s) residual(es) es tal que el contenido ponderal en grupo isocianato en dicha mezcla sigue siendo aproximadamente igual a la indicada anteriormente con respecto al peso de diisocianato a2) y a3) solo.

Así, el 2,4-TDI tal como se ha citado en a2) se puede utilizar en forma de un TDI técnico, disponible comercialmente, que corresponde a una composición cuyo contenido en 2,4-TDI es de al menos 99% en peso, y preferentemente al menos 99,5% en peso, con respecto al peso de dicha composición.

El 2,4'-MDI, tal como se ha citado en a3), se puede utilizar en forma de un MDI técnico, disponible comercialmente, que corresponde a una composición cuyo contenido en 2,4'-MDI es de al menos 99% en peso, y preferentemente al menos 99,5% en peso, con respecto al peso de dicha composición.

Así, el procedimiento de preparación según la invención de un prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) comprende:

- en una primera etapa (denominada E1), preparar un prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1) mediante una reacción de poliadición:
 - (i) de al menos un diisocianato elegido entre los diisocianatos alifáticos o aromáticos siguientes, y sus mezclas:
 - a1) el diisocianato de isoforona (IPDI), (cuyo porcentaje en peso de grupo isocianato es igual a 38% en peso aproximadamente, con respecto al peso de IPDI),
 - a2) el diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), (cuyo porcentaje en peso de grupo isocianato es igual a 48% aproximadamente, con respecto al peso de 2,4-TDI),
 - a3) el 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI), (cuyo porcentaje en peso de grupo isocianato es igual a 34% en peso aproximadamente, con respecto al peso de 2,4'-MDI),
 - (ii) con al menos un polioliol elegido entre los poliéter polioles y los polidieno polioles, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C, en condiciones anhidras y en cantidades de diisocianato(s) y de polioliol(es) que llevan a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que va de 1,6 a 1,9; y después

- en una segunda etapa (denominada E2), hacer reaccionar en condiciones anhidras, a una temperatura de reacción T2 inferior a 95°C, el producto formado en la primera etapa E1 con al menos un carbonato de glicerol, en una cantidad de carbonato de glicerol que lleva a una relación molar NCO/OH, denominada r₂, que va de 0,9 a 1,0, preferentemente de 0,95 a 1,0,
- 5
- pudiendo utilizarse el diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) en forma de una mezcla de TDI a2) al menos 99% en peso de diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) con respecto al peso total de dicha mezcla a2), y
 - pudiendo utilizarse el 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI) en forma de una mezcla de MDI a3) al menos 99% en peso de 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI) con respecto al peso total de dicha mezcla a3).
- 10
- El(los) diisocianato(s) i) que se puede(n) utilizar para preparar el poliuretano utilizado según la invención están ampliamente disponibles comercialmente. Como ejemplo, se puede citar el "Scuranate® T100" comercializado por la sociedad Vencorex, que corresponde a un 2,4-TDI de pureza superior a 99% en peso, el "Desmodur® I" comercializado por la sociedad Bayer, que corresponde a un IPDI.
- 15
- El(los) polioli(es) ii) que se puede(n) utilizar para preparar el polímero de poliuretano con terminaciones NCO utilizado según la invención se puede(n) elegir entre aquellos cuya masa molar media en número va de 200 a 20.000 g/mol, preferentemente de 250 a 18.000 g/mol y mejor aún de 2.000 a 12.000 g/mol.
- Preferentemente, su funcionalidad de hidroxilo va de 2 a 3. La funcionalidad de hidroxilo es el número medio de función hidroxilo por mol de polioli.
- 20
- Preferentemente, el(los) polioli(es) que se puede(n) utilizar según la invención presenta(n) un hidroxilo (IOH) que va de 9 a 105 mg de KOH/g y preferentemente de 13 a 90 mg de KOH/g, más preferentemente de 25 a 70 mg de KOH/g, y mejor aún de 40 a 65 mg de KOH/g de polioli.
- El(los) poliéter polioli(es) ii) que se puede(n) utilizar según la invención se elige(n) preferentemente entre los polioxialquilenos polioles, cuya parte alquilenos, lineal o ramificado, comprende de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 3 átomos de carbono.
- 25
- Más preferentemente, el(los) poliéter polio(es) ii) que se puede(n) utilizar según la invención se elige(n) entre los polioxialquilenos dioles o los polioxialquilenos trioles, y mejor aún polioxialquilenos dioles, cuya parte alquilenos, lineal o ramificado, comprende de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 3 átomos de carbono, y cuya masa molar media en número va de 200 a 20.000 g/mol, y preferentemente de 2.000 a 12.000 g/mol.
- Como ejemplo polioxialquilenos dioles o trioles que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar:
- 30
- los polioxipropileno diol o triol (también denominados polipropilenglicoles (PPG) diol o triol) que tienen una masa molar media en número que va de 400 a 18.000 g/mol, y preferentemente que va de 400 a 4.000 g/mol;
 - los polioxietileno diol o triol (también denominados polietilenglicol (PEG) diol o triol) que tienen una masa molar media en número que va de 400 a 18.000 g/mol, y preferentemente que va de 400 a 4.000 g/mol;
- 35
- los copolímeros de PPG/PEG diol o triol que tienen una masa molar media en número que va de 400 a 18.000 g/mol, y preferentemente que va de 400 a 4.000 g/mol;
 - los politetrahidrofurano (poliTHF) diol o triol, que tienen una masa molar media en número que va de 250 a 4.000 g/mol;
 - y sus mezclas.
- 40
- Preferentemente, el(los) poliéter polioli(es) que se puede(n) utilizar se elige(n) entre los polioxipropileno dioles o trioles con un índice de polidispersidad que va de 1 a 1,4, en particular que va de 1 a 1,3. Este índice corresponde a una relación entre la masa molar media en peso y la masa molar media en número de poliéter polioli (lp = Mp/Mn) determinadas por GPC.
- 45
- Los poliéter polioles citados anteriormente se preparan de forma convencional y están ampliamente disponibles comercialmente. Se pueden obtener por polimerización del óxido de alquilenos correspondiente en presencia de un catalizador a base de un complejo doble de metal-cianuro.
- 50
- Como ejemplos de poliéter dioles, se pueden citar los polioxipropileno diol comercializados con la denominación "Acclaim®" por la sociedad Bayer, tales como el "Acclaim® 12200" de masa molar media en número cercana a 11.335 g/mol y cuyo índice de hidroxilo va de 9 a 11 mg de KOH/g, el "Acclaim® 8200" de masa molar media en número cercana a 8.057 g/mol y cuyo índice de hidroxilo va de 13 a 15 mg de KOH/g y el "Acclaim® 4200" de masa molar media en número cercana a 4.020 g/mol y cuyo índice de hidroxilo va de 26,5 a 29,5 mg de KOH/g, o también el polioxipropileno diol comercializado con la denominación "Voranol P2000" por la sociedad Dow de masa molar media en número cercana a 2.004 g/mol y cuyo índice de hidroxilo es de 56 mg de KOH/g, aproximadamente.

Como ejemplos de poliéter trioles, se puede citar el polioxipropileno triol comercializado con la denominación "Voranol CP3355" por la sociedad Dow, de masa molar media en número cercana a 3.554 g/mol y cuyo índice de hidroxilo va de 40 a 50 mg de KOH/g.

5 El(los) polidieno poliol(es) ii) que se puede(n) utilizar según la invención se elige(n) preferentemente entre los polidienos que comprenden grupos hidroxilo terminales y sus derivados correspondientes hidrogenados o epoxidados.

Más preferentemente, el(los) polidieno poliol(es) ii) que se pueden utilizar según la invención se elige(n) preferentemente entre los polibutadienos que comprenden grupos hidroxilos terminales, eventualmente hidrogenados o epoxidados.

10 Mejor aún, el(los) polidieno poliol(es) ii) que se puede(n) utilizar según la invención se elige(n) entre los homopolímeros de butadieno que comprenden grupos hidróxidos terminales, eventualmente hidrogenados o epoxidados.

Por terminales, se entiende que los grupos hidroxilo están situados en los extremos de la cadena principal del polidieno poliol.

Los derivados hidrogenados citados anteriormente se pueden obtener por hidrogenación total o parcial de los dobles enlaces de un polidieno que comprende grupos hidroxilo terminales y son, por lo tanto, saturado(s) o insaturado(s).

15 Los derivados epoxidados citados anteriormente se pueden obtener por epoxidación quimioselectiva de los dobles enlaces de la cadena principal de un polidieno que comprende grupos hidroxilo terminales y comprenden, por lo tanto, al menos un grupo epoxi en su cadena principal.

20 Como ejemplos de polibutadieno polioles se pueden citar los homopolímeros de butadieno, saturado o insaturado, que comprenden grupos hidroxilo terminales, eventualmente epoxidados, tales como los comercializados con la denominación poly bd@ o krasol@ por la sociedad Cray Valley.

La cantidad de diisocianato(s) y de poliol(es) utilizada durante la etapa E1 es tal que la relación molar NCO/OH, denominada r_1 , va de 1,6 a 1,9, y preferentemente de 1,65 a 1,85.

25 Cuando el diisocianato utilizado durante la etapa E1 y está en forma de una composición o mezcla como se ha descrito anteriormente, el cálculo de la relación r_1 tiene en cuenta, por una parte, los grupos NCO que lleva el diisocianato y los compuestos diisocianatos residuales productos de la síntesis de dicho(s) diisocianato(s) eventualmente presentes en la mezcla y, por otra parte, los grupos OH que llevan el(los) poliéter poliol(es) y el(los) polidieno poliol(es) presentes en el medio de reacción de la etapa E1.

La reacción de poliadición de la etapa E1 se puede realizar en presencia o no de al menos un catalizador de reacción.

30 El(los) catalizador(es) de reacción que se puede(n) utilizar en el transcurso de la reacción de poliadición de la etapa E1 puede(n) ser cualquier catalizador conocido por el experto en la técnica para catalizar la formación de poliuretano por reacción de al menos un diisocianato con al menos un poliol elegido entre los poliéter polioles y los polidieno polioles.

35 Se puede utilizar una cantidad que va hasta 0,3% en peso de catalizador(es) con respecto al peso del medio de reacción de la etapa E1. En particular, se prefiere utilizar de 0,02 a 0,2% en peso de catalizador(es) con respecto al peso del medio de reacción de la etapa E1.

40 Preferentemente, el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1) se obtiene por poliadición de uno o dos diisocianatos aromáticos o alifáticos elegidos entre los citados en a1), a2) y a3), tales como los descritos en uno cualquiera de los párrafos precedentes, con uno o dos polioles elegidos entre los poliéter polioles y los polidieno polioles, en presencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C y preferentemente que va de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato(s) y de poliéter poliol(es) que llevan a una relación molar NCO/OH, r_1 , que va de 1,6 a 1,9, preferentemente de 1,65 a 1,85.

45 De forma más preferida, el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1) se obtiene por poliadición de 2,4-TDI con un poliol elegido entre los poliéter dioles o trioles, y preferentemente con un poliéter diol, en presencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C y preferentemente que va de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato(s) y poliéter diol(es) y triol(es) que llevan a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que va de 1,6 a 1,9, preferentemente de 1,65 a 1,85.

50 El carbonato de glicerol que se puede utilizar según la invención se puede utilizar bien puro o bien en forma de una mezcla o de una composición de carbonato de glicerol que contiene al menos 96% en peso de carbonato de glicerol y como máximo 3% en peso de compuesto(s) poliol(es) residual(es) (glicerina) productos de la síntesis de dicho carbonato de glicerol. En este último caso, el contenido en compuesto(s) poliol(es) residual(es) (glicerina) producto(s) de la síntesis de dicho carbonato de glicerol es tal que el índice de hidroxilo medio de dicha composición de carbonato de glicerol va de 475 a 510 mg de KOH/g de composición.

Dichas composiciones están disponibles comercialmente con el nombre de Jeffsol® Glycerine Carbonate, en la sociedad Hunsman.

La cantidad de carbonato de glicerol utilizada durante la etapa E2 es tal que la relación molar NCO/OH, denominada r_2 , va de 0,9 a 1, preferentemente de 0,95 a 1,0.

5 Cuando el carbonato de glicerol utilizado está en forma de una composición o mezcla como se ha descrito anteriormente, el cálculo de la relación r_2 tiene en cuenta, por una parte, los grupos NCO que lleva el conjunto de los isocianatos presentes en el medio de reacción de la etapa E2 (prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1) y eventualmente los diisocianatos sin reaccionar que han servido para su síntesis) y, por otra parte, los grupos OH que lleva el carbonato de glicerol, pero igualmente el(los) compuesto(s) polioliol(es) residual(es) (glicerina) eventualmente mezclados con el carbonato de glicerol.

Según un modo de realización preferido del procedimiento de preparación de prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención, el procedimiento no comprende una etapa de purificación de los productos de reacción intermedios ni una etapa de eliminación del solvente.

15 Más preferentemente, dicho procedimiento no comprende una etapa que consiste en añadir uno o varios solventes o plastificantes. Dicho procedimiento de preparación puede realizarse de este modo sin interrupción, con velocidades de la línea de producción muy elevadas a escala industrial.

Según un modo de realización más preferido del procedimiento de preparación de un prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) según la invención, este consiste en una primera etapa E1 y una segunda etapa E2, tales como se han definido en uno cualquiera de los párrafos anteriores.

20 La presente invención tiene igualmente como objetivo un prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) susceptible de obtenerse según un procedimiento de preparación según la invención, tal como se ha descrito en uno cualquiera de los párrafos anteriores.

25 Según un primer modo de realización del prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención, este presenta preferentemente una viscosidad medida a temperatura ambiente (23°C) inferior o igual a 1.500 Pa·s, más preferentemente inferior o igual a 600 Pa·s, y mejor aún inferior o igual a 400 Pa·s, lo que permite formular fácilmente una composición adhesiva según la invención, principalmente sin adición de solvente.

30 Según un segundo modo de realización del prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención, este presenta preferentemente una viscosidad medida a 60°C inferior o igual a 50 Pa·s, más preferentemente inferior o igual a 40 Pa·s, y mejor aún inferior o igual a 30 Pa·s, lo que permite formular fácilmente una composición adhesiva según la invención, principalmente sin adición de solvente.

Según una variante preferida de estos modos de realización, el prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) presenta una viscosidad medida a temperatura ambiente (23°C) inferior o igual a 600 Pa·s, y una viscosidad medida a 60°C inferior o igual a 40 Pa·s.

35 La presente invención tiene igualmente como objetivo un sistema multicomponente, preferentemente sin solvente, que comprende:

- como primer componente (componente A), una composición que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención, y
- como segundo componente (componente B), una composición que comprende al menos un endurecedor que presenta al menos dos grupos amina primaria (-NH₂) (denominado endurecedor aminado (B1)).

40 Los componentes del sistema multicomponente se almacenan generalmente de forma separada y se mezclan en el momento del uso, a una temperatura de mezcla T3, para formar una composición adhesiva destinada a ser aplicada sobre la superficie de un material. La composición adhesiva según la invención así obtenida comprende al menos un poli(hidroxiuretano-uretano) que comprende al menos dos grupos amina primaria, comprendiendo dicho poli(hidroxiuretano-uretano) al menos dos grupos amina primaria que resultan de la reacción del prepolímero de poliuretano (PP2) y del endurecedor aminado (B1).

La mezcla de los componentes del sistema multicomponente, y en particular de los componentes A y B, se puede realizar en condiciones anhidras.

50 Preferentemente, las cantidades de prepolímero(s) de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) y de endurecedor(es) aminado(s) (B1) presentes en el sistema multicomponente según la invención llevan a una relación molar entre el número de grupos ciclocarbonato y el número de grupos amina primaria, denominado r_3 , que va de 0,5 a 1.

La relación molar denominada r_3 en el conjunto de la presente solicitud corresponde a la relación molar entre el número total de grupos ciclocarbonato presentes en el sistema multicomponente y el número total de grupos amina primaria presentes en el sistema multicomponente.

5 La utilización de dicha relación r_3 permite obtener mediante una reacción de poliadición entre el prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) y el(los) endurecedor(es) aminado(s) (B1), una composición adhesiva que comprende al menos un poli(hidroxiuretano-uretano) que comprende al menos dos o tres grupos amina primaria según la invención y que presenta características mecánicas mejoradas.

10 El(los) endurecedor(es) aminado(s) (B1) utilizado(s) según la invención presenta(n) preferentemente una viscosidad adaptada a la temperatura de mezcla T3. El(los) endurecedor(es) aminado(s) (B1) utilizado(s) según la invención presenta(n) preferentemente una alcalinidad primaria que va de 0,4 a 34 meq/g, más preferentemente de 3,0 a 34 meq/g de endurecedor aminado.

La alcalinidad primaria es el número de funciones amina primaria NH_2 por gramo de endurecedor aminado (B1), expresándose dicho número en forma de miliequivalentes de HCl (miliequivalentes de NH_2) utilizado en la dosificación de las funciones amina, determinado de forma bien conocida por titrimetría.

15 El(los) endurecedor(es) aminado(s) (B1) utilizado(s) según la invención puede(n) ser compuestos monoméricos o poliméricos.

20 El(los) endurecedor(es) aminado(s) (B1) utilizado(s) según la invención se puede(n) elegir entre los compuestos hidrocarbonados, lineales, ramificados, cíclicos o acrílicos, saturados o insaturados, y que comprenden al menos dos grupos amina primaria -NH_2 , estando la cadena hidrocarbonada entre las funciones -NH_2 (o ventajosamente $\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) eventualmente interrumpida con uno o varios heteroátomos elegidos entre O, N, S y/o eventualmente interrumpida con uno o varios grupos divalentes -NH- (amina secundaria), -COO- (éster), -CONH- (amida), -NHCO- (carbamato), -C=N- (imina), -CO- (carbonilo) y -SO- (sulfóxido), presentando dicho(s) endurecedor(es) aminado(s) una alcalinidad primaria que va de 0,4 a 34 meq/g, más preferentemente de 3,0 a 34 meq/g de endurecedor aminado.

Como ejemplo de dichos compuestos, se pueden citar por ejemplo:

- 25
- las alquileo poliaminas que comprenden al menos dos grupos amina primaria -NH_2 ,
 - las cicloalquileo poliaminas que comprenden al menos dos grupos amina primaria -NH_2 ,
 - las poliaminas que comprenden a la vez grupos alquilo y cicloalquilo y que comprenden al menos dos grupos amina primaria -NH_2 ,
- 30
- las poliéter poliaminas que comprenden al menos dos grupos amina primaria -NH_2 ,
 - las polietileno iminas que comprenden al menos dos grupos amina primaria -NH_2 ,
 - las polipropileno iminas que comprenden al menos dos grupos amina primaria -NH_2 , y
 - las poliamidoaminas que comprenden al menos dos grupos amina primaria -NH_2 .

Preferentemente, el(los) endurecedor(es) aminado(s) (B1) utilizado(s) según la invención presentan dos o tres grupos amina primaria.

35 Más preferentemente, el(los) endurecedor(es) aminado(s) (B1) utilizado(s) según la invención se puede(n) elegir entre los compuestos hidrocarbonados, lineales, ramificados, cíclicos o acrílicos, saturados, y que comprenden dos o tres grupos amina primaria -NH_2 , estando dichos compuestos eventualmente interrumpidos con uno o varios heteroátomos elegidos entre un átomo de oxígeno -O- y un átomo de nitrógeno -N- y/o uno o varios grupos divalentes amina secundaria -NH- , y que presentan una alcalinidad primaria que va de 0,4 a 34 meq/g, más preferentemente de 3,0 a 34 meq/g de endurecedor aminado.

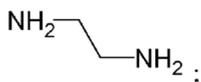
40

Como ejemplo de dichos compuestos, se pueden citar por ejemplo:

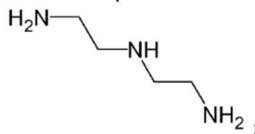
- 45
- las alquileo diaminas y alquileo triaminas que comprenden respectivamente dos o tres grupos amina primaria -NH_2 ,
 - las cicloalquileo diaminas y triaminas que comprenden respectivamente dos o tres grupos amina primaria -NH_2 ,
 - las diaminas y triaminas que comprenden a la vez grupos alquilo y cicloalquilo y que comprenden respectivamente dos o tres grupos amina primaria -NH_2 ,
 - las poliéter diaminas y poliéter triaminas que comprenden respectivamente dos y tres grupos amina primaria -NH_2 ,
- 50
- las polietileno iminas que comprenden dos o tres grupos amina primaria -NH_2 ,
 - las polipropileno iminas que comprenden dos o tres grupos amina primaria -NH_2 , y
 - las poliamidoaminas que comprenden dos o tres grupos amina primaria -NH_2 .

Más particularmente, se pueden citar:

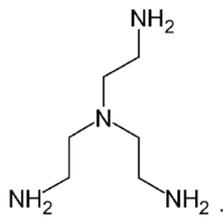
- la etilendiamina (EDA) que tiene una alcalinidad primaria de 33,28 meq/g:



- la dietilentriamina (DETA), que tiene una alcalinidad primaria de 19,39 meq/g:

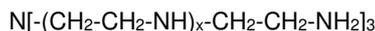


- la tris(2-aminoetil)amina (TAEA), que tiene una alcalinidad primaria de 20,52 meq/g:



5

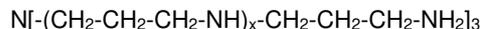
- las polietileniminas que responden a las fórmulas siguientes:



en las que x es un número entero, tal que la alcalinidad primaria va de 0,4 a 34 meq/g, más preferiblemente de 3,0 a 34 meq/g;

10

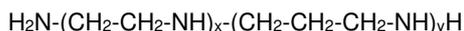
- las polipropileniminas que responden a las fórmulas siguientes:



en las que x es un número entero tal que la alcalinidad primaria va de 0,4 a 34 meq/g, más preferentemente de 3,0 a 34 meq/g;

15

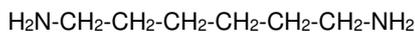
- las poli(etilen-propilen)iminas que responden a las fórmulas siguientes:



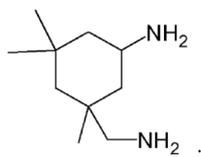
en las que x e y son números enteros tales que la alcalinidad primaria va de 0,4 a 34 meq/g, más preferentemente de 3,0 a 34 meq/g;

20

- la hexametilendiamina (HMDA), que tiene una alcalinidad primaria de 17,11 meq/g



- la isofofonadiamina (IPDA), que tiene una alcalinidad primaria de 11,73 meq/g



25

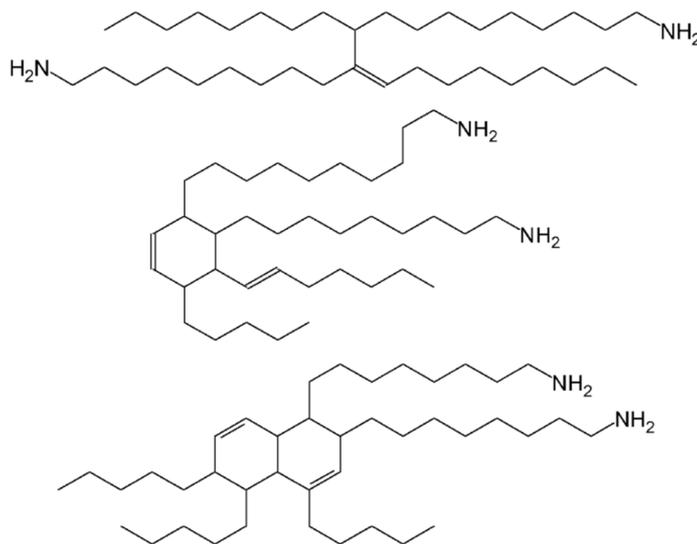
- las poliéter diaminas que presentan una alcalinidad que va de 7,58 a 19,23 meq/g y que responden a la fórmula siguiente:



en la que y = 2 ó 3, R⁴ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 2 átomos de carbono, y n es un número entero que va de 0 a 3, tal que la alcalinidad primaria va de 0,4 a 34 meq/g, más preferentemente de

3,0 a 34 meq/g; dichas poliéter diaminas se comercializan, por ejemplo, con la denominación Jeffamines EDR-148 y EDR-176 por la sociedad Huntsman, y presentan alcalinidades primarias respectivas de 13,51 y 11,36 meq/g;

- 5 - las aminas grasas diméricas y triméricas que comprenden dos o tres grupos amina primaria, de alcalinidad primaria que va de 3,39 meq/g a 3,60 meq/g. Estas aminas grasas diméricas y triméricas se pueden obtener a partir de los ácidos grasos dimerizados y trimerizados correspondientes. Como ejemplo de dichas aminas grasas diméricas se pueden citar las que responden a las fórmulas siguientes:



10 Los ácidos grasos diméricos y triméricos utilizados para preparar las aminas grasas citadas anteriormente se obtienen por polimerización a alta temperatura y a presión, a partir de ácidos grasos insaturados monocarboxílicos (ácido monómero), que comprenden de 6 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 20 átomos de carbono, y que provienen de fuentes vegetales o animales. Se pueden citar como ejemplo de dichos ácidos grasos insaturados, los ácidos de C18 que tienen uno o dos enlaces dobles (respectivamente, el ácido oleico o linoleico) obtenidos a partir del aceite de resina que es un subproducto de la fabricación de la pasta de papel. Después de la polimerización de estos

15 ácidos grasos insaturados, se obtiene una mezcla técnica que contiene de media 30-35% en peso de ácidos grasos monocarboxílicos a menudo isomerizados con respecto a los ácidos grasos insaturados monocarboxílicos iniciales, 60-65% en peso de ácidos dicarboxílicos (ácidos diméricos) que comprenden el doble del número de carbono con respecto a los ácidos grasos insaturados monocarboxílicos iniciales, y 5-10% en peso de ácidos tricarboxílicos (ácidos triméricos) que tienen el triple del número de carbono con respecto a los ácidos grasos insaturados monocarboxílicos iniciales. Por purificación de esta mezcla, se obtienen los diferentes grados comerciales de ácidos diméricos, monoméricos o triméricos. Estos ácidos grasos diméricos y triméricos se someten a continuación a una reacción de amonización reductora (NH₃/H₂) en presencia de un catalizador, lo que permite obtener las aminas grasas dimerizadas.

Ventajosamente, los grupos amina primaria -NH₂ de los endurecedores aminados (B1) que se pueden utilizar según la invención citados en los párrafos precedentes son grupos metilamina (-CH₂-NH₂).

25 Cuando el sistema multicomponente según la invención comprende al menos dos endurecedores aminados (B1), estos pueden estar comprendidos en dos componentes diferentes, por ejemplo un componente (B) y un componentes (C). Los componentes (A), (B) y (C) se almacenan entonces separadamente antes de la mezcla en el momento del uso de dicho sistema, a una temperatura de mezcla T3, para formar una composición adhesiva destinada a ser aplicada sobre la superficie de un material.

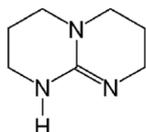
30 El sistema multicomponente según la invención puede comprender al menos un catalizador de reticulación.

El(los) catalizador(es) de reticulación puede(n) ser cualquier catalizador habitualmente usado para acelerar la reacción de apertura del ciclo de un compuesto que comprende un grupo ciclocarbonato (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato por una amina primaria.

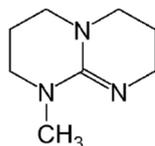
Como ejemplo de catalizador de reticulación que se puede utilizar según la invención, se pueden citar:

- 35 - los alcoholatos, tales como el ter-butolato de potasio o el metanolato de sodio;
- las bases fuertes, elegidas entre:
- o los fosfacenos, tales como el 2-ter-butylimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosforuro (BMEP),
 - o las guanidinas, tales como:

el 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD)



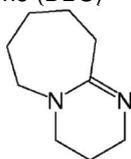
el N-metil-triazabicyclodeceno (Me-TBD)



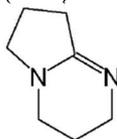
5

o aminas terciarias, tales como:

el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU)

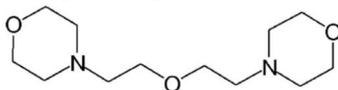


el 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN)

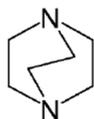


10

el éter dietílico-2-2'-morfolina (DMDEE)



el 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO)



15 Se puede utilizar una cantidad que va de 0,05 a 1% en peso de catalizador(es) de reticulación con respecto al peso total del sistema multicomponente según la invención.

El(los) catalizador(es) de reticulación se puede(n) repartir en uno o varios de los componentes que forman el sistema multicomponente según la invención.

Ventajosamente, el sistema multicomponente según la invención puede comprender al menos una carga mineral.

20 La (o las) carga(s) mineral(es) que se puede(n) utilizar se puede(n) elegir de forma que mejoren las características mecánicas de la composición según la invención en estado reticulado.

Como ejemplo de carga(s) que se puede(n) utilizar se pueden citar, de forma no limitante, el carbonato de calcio, el caolín, la sílice, el yeso, las microesferas y las arcillas.

25 Preferentemente, la (o las) carga(s) mineral(es) presenta(n) un tamaño de partícula máximo, principalmente un diámetro externo, inferior a 100 μm y preferentemente inferior a 10 μm . Dichas cargas se pueden elegir de forma bien conocida por el experto en la técnica utilizando tamices de mallas apropiadas.

Preferentemente, el contenido total de carga(s) eventualmente presente(s) en el sistema multicomponente según la invención no supera 70% en peso del peso total de dicho sistema.

30 La(s) carga(s) se puede(n) repartir en uno o varios de los componentes que forman el sistema multicomponente según la invención.

5 El sistema multicomponente según la invención puede incluir menos de 2% en peso de uno o varios aditivos elegidos de forma apropiada para no deteriorar las propiedades de la composición adhesiva según la invención en estado reticulado. Entre los aditivos que se pueden utilizar se pueden citar los antioxidantes o estabilizantes UV (ultravioleta), pigmentos y colorantes. Estos aditivos se eligen preferentemente entre los usados habitualmente en composiciones adhesivas.

El(los) aditivo(s) se puede(n) repartir en uno o varios de los componentes que forman el sistema multicomponente según la invención.

10 Debido a la pequeña viscosidad del prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención, el sistema multicomponente según la invención se puede utilizar directamente por mezcla de sus diferentes componentes, sin adición de solvente y/o plastificante, reductores de viscosidad, en el componente (A) y/o sin calentamiento de dicho componente a temperaturas por encima de 95°C.

15 Preferentemente, el prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención presenta una viscosidad medida a 23°C inferior o igual a 600 Pa·s y una viscosidad medida a 60°C inferior o igual a 40 Pa·s, lo que permite que el sistema multicomponente según la invención se utilice ventajosamente sin adición de solvente y/o plastificante en el componente (A) que comprende dicho prepolímero (PP2) y/o sin calentamiento de dicho componente.

El sistema multicomponente según la invención comprende así, ventajosamente:

- como primer componente (A), una composición que comprende al menos un prepolímero(s) de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención, y
- 20 - como segundo componente (B), una composición que comprende al menos uno o dos endurecedor(es) aminado(s) tal(es) como se ha(n) descrito en uno de los párrafos precedentes (B1), y
- no comprende solvente y/o plastificante.

25 El sistema multicomponente según la invención puede ser un sistema bicomponente, es decir un sistema constituido por dos componentes (A) y (B), siendo dichos componentes (A) y (B) tales como se han descrito en uno de los párrafos precedentes.

En cada uno de los párrafos precedentes, el reparto y el contenido total de catalizador(es) de reticulación, carga(s) mineral(es) y/o aditivo(s) eventualmente presente(s) en el sistema multicomponente, se eligen de forma que no afecten las condiciones de mezcla de los componentes de dicho sistema.

30 Preferentemente, el componente (A) comprende al menos 97% en peso y más preferentemente al menos 98% en peso de prepolímero(s) de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención.

La invención se refiere igualmente a la utilización de un prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención para la fabricación de una composición adhesiva (pegamento o masilla), preferentemente sin solvente, principalmente en forma de un sistema multicomponente.

35 En particular, el prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención se hace reaccionar con al menos un endurecedor aminado (B1) tal como se ha descrito precedentemente para formar mediante una reacción de poliadición una composición que comprende al menos un poli(hidroxiuretano-uretano) que comprende al menos dos, preferentemente dos o tres, grupos amina primaria. Las cantidades de prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) y de endurecedor aminado (B1) utilizadas para obtener dicho poli(hidroxiuretano-uretano) son tales que la relación molar r_3 va preferentemente de 0,5 a 1.

40 Preferentemente, la fabricación de la composición adhesiva se realiza sin adición de ningún compuesto destinado a disminuir la viscosidad de dicha composición, tal como un solvente (acuoso, orgánico) o un diluyente reactivo y/o un plastificante.

45 Preferentemente, los compuestos del sistema multicomponente según la invención que comprende el(los) prepolímero(s) de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP1) según la invención y el(los) endurecedor(es) aminado(s) (B1) según la invención se mezclan a una temperatura T3 tal como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, la composición adhesiva según la invención se fabrica mediante la utilización del sistema multicomponente según la invención, es decir la mezcla de los diferentes componentes que lo constituyen, a una temperatura de mezcla T3.

50 La invención tiene igualmente como objetivo un procedimiento de ensamblaje de materiales que utiliza el prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) según la invención, principalmente por medio de la utilización del sistema multicomponente según la invención que comprende las etapas siguientes:

- mezclar al menos un prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) tal como se ha descrito anteriormente y al menos un endurecedor aminado (B1), y después:

- revestir dicha mezcla sobre la superficie de un primer material, y después
- contraencolar la superficie de un segundo material sobre dicha superficie revestida y después
- reticular dicha mezcla.

5 La etapa de mezcla de al menos un prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) tal como se ha descrito anteriormente y de al menos un endurecedor aminado (B1), tal como se han descrito anteriormente, se puede realizar principalmente mediante la utilización del sistema multicomponente según la invención, es decir por la mezcla de los componentes que comprenden respectivamente el(los) prepolímero(s) de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) (componente (A)) y el(los) endurecedor(es) aminado(s) (componente (B)), tal como se han definido anteriormente.

10 Esta etapa de mezcla se puede realizar a temperatura ambiente o con calor, antes del revestimiento.

Preferentemente, la mezcla se realiza a una temperatura inferior a la temperatura de degradación de los ingredientes comprendidos en uno u otro de los componentes (A) y (B). En particular, la mezcla se realiza a una temperatura T3 inferior a 95°C, que va preferentemente de 15 a 80°C, con el fin de evitar cualquier degradación térmica.

15 Preferentemente, se mezcla el prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) y el(los) endurecedor(es) aminado(s) (B1) en cantidades tales que la relación molar entre el número de grupos ciclocarbonato y el número de grupos amina primaria presentes en la mezcla, denominada r3, va de 0,5 a 1.

En cada una de estas variantes, el revestimiento de dicha mezcla se puede realizar en toda o parte de la superficie de un material. En particular, el revestimiento de dicha mezcla se puede realizar en forma de una capa de espesor que va de 0,002 a 5 mm.

20 Eventualmente, la reticulación de dicha mezcla sobre la superficie del material se puede acelerar calentando el(los) material(es) revestidos a una temperatura inferior o igual a 120°C. El tiempo requerido para completar esta reacción de reticulación y asegurar así el nivel de cohesión requerido es, en general, del orden de 0,5 a 24 horas.

25 El revestimiento y el contraencolado del segundo material se realizan generalmente en un intervalo de tiempo compatible con el procedimiento de revestimiento, como es bien conocido por el experto en la técnica, es decir antes de que la cada de adhesivo pierda su capacidad de fijar por encolado los dos materiales.

30 Los materiales apropiados son, por ejemplo, sustratos inorgánicos tales como el vidrio, las cerámicas, el hormigón, los metales o las aleaciones (como las aleaciones de aluminio, el acero, los metales no ferrosos y los metales galvanizados), así como los metales y los materiales compuestos eventualmente recubiertos con pintura (como en el campo del automóvil); o bien sustratos orgánicos como la madera, plásticos tal como el PVC, el policarbonato, el PMMA, las resinas epoxi y los poliésteres.

35 Las características mecánicas y el poder adhesivo de las composiciones adhesivas según la invención se pueden medir según los ensayos descritos en los ejemplos siguientes, es decir una vez reticulados. Las composiciones adhesivas según la invención están adaptadas a un gran número de aplicaciones, tales como el campo agroalimentario, la cosmética, la higiene, el transporte, el hábitat, los textiles y el embalaje. En particular, las composiciones adhesivas según la invención presentan una fuerza de elongación a la ruptura intrínseca que va de 0,3 a 10 MPa, tal como se muestra en los ejemplos (medida de las características mecánicas).

Los siguientes ejemplos se dan de modo únicamente ilustrativo de la invención y no deberían ser interpretados para limitar su alcance.

A.- Síntesis del prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) (componente A)

40 Los componentes (A) de los ejemplos 1 a 4 según la invención y del ejemplo comparativo EC1 se preparan por medio de los reactivos indicados en la tabla 1 y según el modo de operación descrito en las páginas siguientes. Las cantidades indicadas en la tabla 1 se expresan por gramo de productos comerciales.

Tabla 1

Ingredientes	EC1	1	2	3	4
PPG diol	77,1	81,4	-	-	-
PPG triol	-	-	83,6	83,6	83,6
2,4-TDI	13,5	11,9	10,4	10,4	10,4
Catalizador de reacción	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Relación NCO/OH, r ₁	2,01	1,68	1,78	1,78	1,78

Carbonato de glicerol	9,3	6,6	5,9	5,9	5,9
Relación molar NCO/OH, r_2	0,93	0,93	0,98	0,98	0,98

En la tabla 1, se utiliza como:

- PPG diol, el producto comercial vendido con la denominación Voranol® P2000 por la sociedad Dow, correspondiente a un polipropilenglicol diol, que tiene un índice de hidroxilo aproximadamente igual a 56 mg de KOH/g de PPG diol,
- 5 - PPG triol, el producto comercial vendido con la denominación Voranol® CP3355 por la sociedad Dow, correspondiente a un polipropilenglicol triol, que tiene un índice de hidroxilo aproximadamente igual a 45 mg de KOH/g de PPG triol,
- 2,4-TDI, el producto comercial vendido con la denominación Scuranato® T100 por la sociedad Vencorex, correspondiente a una composición de TDI con 99% en peso de 2,4-TDI,
- 10 - catalizador de reacción, el producto comercial vendido con la denominación Borchikat® 315 por la sociedad OM Group, catalizador de reacción de neodecanoato de bismuto,
- carbonato de glicerol, el producto comercial vendido con la denominación Jeffsol® GC por la sociedad Huntsman, que corresponde a una composición con 96% en peso mínimo de carbonato de glicerol y 3% en peso máximo de glicerina, que tiene un índice de hidroxilo aproximadamente igual a 505 mg de KOH/g de composición.
- 15

Las relaciones molares r_1 y r_2 se calculan de forma bien conocida por el experto en la técnica a partir de las cantidades molares de reactivos utilizadas. Expresando el número de moles de diisocianato utilizado en función de la masa molar de este último; el número de moles de polioliol utilizado en función del índice de hidroxilo (mg de KOH/g) de este último y de la masa molar del KOH igual a 56 g/mol; el número de moles de carbonato de glicerol utilizado en función del índice de hidroxilo (mg de KOH/g) de este último y de la masa molar del KOH igual a 56 g/mol, se puede escribir:

$$r_1 = \frac{2 \times m1(\text{diisocianato}) \times 1.000 \times 56}{M(\text{diisocianato}) \times IOH(\text{polioliol}) \times m2(\text{polioliol})}$$

y

$$r_2 = \frac{\frac{[2 \times m1(\text{diisocianato})]}{M(\text{diisocianato})} - \frac{[IOH(\text{polioliol}) \times m2(\text{polioliol})]}{56}}{IOH(\text{carbonato de glicerol}) \times m3(\text{carbonato de glicerol})} \times 56$$

donde:

25 $m1(\text{diisocianato})$ corresponde a la masa del Scuranate® T100 introducido,

$M(\text{diisocianato})$ corresponde a la masa molar del TDI que es igual a 174 g/mol,

$IOH(\text{polioliol})$ corresponde al índice de hidroxilo del polioliol utilizado (Voranol® P2000 o Voranol® CP3355, según el ejemplo considerado),

$m2(\text{polioliol})$ corresponde a la masa del polioliol utilizado,

30 $IOH(\text{carbonato de glicerol})$ corresponde al índice de hidroxilo del Jeffsol® GC,

$m3(\text{carbonato de glicerol})$ corresponde a la masa de Jeffsol® GC introducido.

Etapa 1: Síntesis del prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1)

En un reactor colocado en atmósfera de nitrógeno, se calienta el diisocianato a 50°C y después se introduce gota a gota, con agitación constante, una mezcla de polioliol y de catalizador de reacción controlando la temperatura de reacción T1 de forma que no supere 80°C, según las cantidades indicadas en la tabla 1.

Esta mezcla se mantiene con agitación constante a 80°C, en atmósfera de nitrógeno, hasta la reacción completa de las funciones NCO del diisocianato.

Se realiza el seguimiento de la reacción midiendo la evolución del contenido de grupos NCO en la mezcla, por ejemplo mediante retrovaloración de la dibutilamina por medio de ácido clorhídrico según la norma NF T52-132. La reacción se detiene cuando la "tasa de NCO" (%NCO) medida es aproximadamente igual a la tasa de NCO deseada.

40

Caracterización del prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1)	EC1	1	2	3	4
%NCO calculado en el medio de reacción de la etapa E1 (en % en peso del peso del medio de reacción)	3,6	2,5	2,3	2,3	2,3

Etapa E2: Síntesis del prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2) (componente A)

Después de que la reacción de la etapa E1 haya terminado, se introduce en el reactor el carbonato de glicerol en las proporciones indicadas en la tabla 1, con agitación y en atmósfera de nitrógeno, asegurándose de que la temperatura de reacción T2 no supere 80°C. La mezcla de prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1) - carbonato de glicerol se mantiene con agitación constante a 80°C, en atmósfera de nitrógeno, hasta la desaparición total de las funciones NCO visibles en el infrarrojo (IR) (aproximadamente 2.250 cm⁻¹).

Medida de la viscosidad:

La viscosidad del componente (A) obtenido se mide 24 horas después del final de la reacción (D+1) a 23°C y a 60°C y se expresa en Pascal por segundo (Pa·s). El conjunto de los valores medidos para los ejemplos 1 a 4 se recogen en la tabla 2 siguiente.

La medida de la viscosidad a 23°C se hace por medio de un viscosímetro Brookfield RVT, con una aguja adaptada al intervalo de viscosidad y con una velocidad de rotación de 20 revoluciones por minuto (rpm).

La medida de la viscosidad a 60°C se hace por medio de un viscosímetro Brookfield RVT, acoplado con un módulo calefactor de tipo Thermosol de la marca Brookfield, con un móvil adaptado al intervalo de viscosidad y a una velocidad de rotación de 20 revoluciones por minuto.

Tabla 2

Caracterización del prepolímero de poliuretano con terminaciones ciclocarbonato (PP2)	EC1	1	2	3	4
Viscosidad a D+1 a 23°C (Pa·s)	375	365	1.250	1.250	1.250
Viscosidad a D+1 a 60°C (Pa·s)	n.m.	11,4	47,7	47,7	47,7
Contenido calculado de grupo ciclocarbonato en el prepolímero (PP2) (meq/g de prepolímero (PP2)), denominado t _{cc} (PP2)	0,84	0,60	0,53	0,53	0,53

n.m.: no medido

El contenido de grupo ciclocarbonato en el prepolímero (PP2) (denominado t_{cc} (PP2)) (expresado en meq/g de prepolímero (PP2)) se calcula de forma bien conocida por el experto en la técnica a partir de la cantidad molar de carbonato de glicerol utilizada. Expresando el número de moles de carbonato de glicerol utilizado en función de índice de hidroxilo (mg de KOH/g) de este último y de la masa molar del KOH, igual a 56 g/mol, se puede escribir:

$$t_{cc} = \frac{IOH(\text{carbonato de glicerol}) \times m3(\text{carbonato de glicerol})}{56 \times m(PP2)}$$

donde:

IOH(carbonato de glicerol) corresponde al índice de hidroxilo del Jeffsol® GC,

m3(carbonato de glicerol) corresponde a la masa de Jeffsol® GC introducida,

m(PP2) corresponde a la masa del prepolímero (PP2), es decir a la masa total de los ingredientes utilizados para la síntesis del prepolímero (PP2) (PPG diol o triol, 2,4-TDI, catalizador de reacción).

B.- Preparación de las composiciones adhesivas según la invención por mezcla de los componentes (A) y (B)

Las composiciones adhesivas 1' a 4' según la invención se preparan por mezclado de los diferentes ingredientes indicados en la tabla 3 siguiente, según el modo de operación descrito a continuación. Las cantidades indicadas en la tabla 3 se expresan en gramos.

Tabla 3

	1'	2'	3'	4
'Componente A del ejemplo 1	100	-	-	-
Componente A del ejemplo 2	-	100	-	-
Componente A del ejemplo 3	-	-	100	-
Componente A del ejemplo 4	-	-	-	100
TAEA	4,25	0,5	0,5	-
HMDA	-	3,8	3,8	5,3
Carbonato de calcio	50	-	50	50
Relación molar r_3	0,7	0,7	0,7	0,6

En la tabla 3, se utiliza:

- la tris(2-aminoetil)amina (TAEA) de alcalinidad primaria = 20,52 meq/g de TAEA,
- la hexametildiamina (HMDA) de alcalinidad primaria = 17,21 meq/g de HMDA,
- el carbonato de calcio de tamaño de partícula máximo = 100 μm .

La relación molar r_3 se calcula de forma bien conocida por el experto en la técnica a partir de las cantidades molares de carbonato de glicerol y de endurecedor(es) que presentan al menos dos grupos amina primaria ($-\text{NH}_2$). Expresando el número de moles de carbonato de glicerol en función del contenido de grupo ciclocarbonato en el prepolímero (PP2) calculado anteriormente; y el número de moles de endurecedor(es) aminado(s) utilizado(s) en función de la alcalinidad primaria (meq/g) de este último, se puede escribir:

$$r_3 = \frac{t_{cc}(PP2) \times m(PP2)}{\sum_k [m_k(\text{endurecedor aminado}) \times AP_k(\text{endurecedor aminado})]}$$

donde:

t_{cc} es el contenido calculado de grupo ciclocarbonato en el prepolímero (PP2) (meq/g) como se ha definido anteriormente,

$m(PP2)$ corresponde a la masa de prepolímero (PP2) como se ha definido anteriormente,

AP_k es la alcalinidad primaria de cada endurecedor aminado,

$\sum_k [m_k(\text{endurecedor aminado}) \times AP_k(\text{endurecedor aminado})]$ corresponde para $k = 1$ al producto de la masa del endurecedor aminado utilizado por la alcalinidad primaria de dicho endurecedor aminado, y para $k > 1$ a la suma de los productos de la masa de cada endurecedor aminado utilizado por su alcalinidad primaria respectiva,

k es un número entero superior o igual a 1.

En un reactor de polipropileno colocado en atmósfera de nitrógeno, se calienta el componente (A) entre 65 y 80°C y después se añade el componente (B) constituido por el(los) endurecedor(es) aminado(s) (B1) y eventualmente una carga, con agitación. La mezcla se realiza en caliente a la temperatura T3 comprendida entre 65 y 80°C y se mantiene con agitación constante durante 2 minutos a vacío (para eliminar las burbujas).

A continuación, se deja agitar la mezcla hasta la desaparición completa de las funciones ciclocarbonato visibles en el infrarrojo (señal a 1.800 cm^{-1}).

Medida de las características mecánicas: resistencia y elongación a la ruptura de las composiciones según la invención en estado reticulado

Después de reticulada, se mide la resistencia y la elongación a la ruptura mediante un ensayo de tracción de la composición adhesiva según el protocolo descrito a continuación.

El principio de la medida consiste en estirar en una máquina de tracción, cuya mandíbula móvil se desplaza con una velocidad constante igual a 100 mm/minuto, una probeta patrón constituida por la composición adhesiva reticulada; y a registrar, en el momento en que se produce la ruptura de la probeta, la tensión de tracción aplicada (en MPa) así como la elongación de la probeta (en %).

La probeta patrón tiene forma de haltera, como se muestra en la norma internacional ISO 37. La parte estrecha de la haltera utilizada tiene una longitud de 20 mm por una anchura de 4 mm y por un grosor de 500 μm .

Para preparar la haltera, se calienta a 95°C la composición condicionada como se ha descrito anteriormente, después se extruye sobre una hoja A4 de papel siliconado la cantidad necesaria para formar sobre esta una película que tenga un grosor de 500 µm que se deja durante 7 días a 23°C y 50% de humedad relativa para la reticulación. La haltera se obtiene entonces por corte simple en la película reticulada por medio de una troqueladora.

- 5 El ensayo de resistencia a la tracción se repite dos veces y da los mismos resultados. La tensión a la tracción aplicada registrada se expresa en megapascuales (MPa, es decir 10⁶ Pa) y la elongación a la ruptura en % con respecto a la longitud inicial de la probeta. Los valores se recogen en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4

	1'	2'	3'	4'
Tensión de tracción aplicada (MPa)	2,3	0,7	2,1	2,1
Elongación a la ruptura (%)	1.825	100	420	640

Poder adhesivo: Medida de la fuerza de cizallamiento bajo tensión (en inglés: Lap Shear)

- 10 Las composiciones adhesivas 1', 3' y 4' según la invención se han sometido, por otra parte, a ensayos de encolado de dos láminas de aluminio empolvado (cada una con un tamaño de 100 mm x 25 mm) previamente limpiada con un solvente (isopropanol). Se aplica la composición adhesiva sobre una de las superficies de las láminas por medio de una espátula, en un espacio delimitado por una ventana de 12,5 mm x 25 mm de teflón. Se coloca por encima de la superficie revestida con el adhesivo la otra lámina, presionando las dos láminas una contra la otra. Después de reticulación de siete días a 23°C y 50% de humedad relativa, se mide la fuerza de cizallamiento a la ruptura, así como el facies de ruptura.
- 15

Tabla 5

	1'	3'	4'
Fuerza de cizallamiento a la ruptura (MPa)	1,7	0,8	0,6
Tipo de ruptura	RA	RA	RA

Se indica por "RA" una ruptura adhesiva, lo que significa que se observa que la totalidad de la junta adhesiva permanece pegada sobre una de las caras de las láminas contraencoladas.

- 20 Así, las composiciones adhesivas según la invención se pueden formular fácilmente por medio de un procedimiento de preparación poco costoso en energía y respetuoso con el ser humano y con su medioambiente, sin utilizar solvente ni plastificante.

Además, las composiciones adhesivas según la invención así obtenidas llevan a adhesivos con buenas prestaciones en cuanto a sus propiedades mecánicas y/o de fuerza de adhesión, adaptados para un amplio número de aplicaciones.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de preparación de un prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2), que comprende:
- 5 - en una primera etapa (denominada E1), preparar un prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO (PP1) mediante una reacción de poliadición:
- 10 (i) de al menos un diisocianato elegido entre los diisocianatos alifáticos o aromáticos siguientes, y sus mezclas:
- 10 a1) el diisocianato de isoforona (IPDI),
- 10 a2) el diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI),
- 10 a3) el 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI)
- 10 (ii) con al menos un polioliol elegido entre los poliéter polioliol y los polidieno polioliol, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C, en condiciones anhidras y en cantidades de diisocianato(s) y de polioliol(es) que llevan a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que va de 1,6 a 1,9; y después
- 15 - en una segunda etapa (denominada E2), hacer reaccionar en condiciones anhidras, a una temperatura de reacción T2 inferior a 95°C, el producto formado en la primera etapa E1 con al menos un carbonato de glicerol en una cantidad de carbonato de glicerol que lleva a una relación molar NCO/OH, denominada r_2 , que va de 0,9 a 1,0,
- 15 - pudiendo utilizarse el diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI) en forma de una mezcla de TDI a2) que comprende al menos 99% en peso de diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), con respecto al peso total de dicha mezcla a2), y
- 20 - pudiendo utilizarse el 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI) en forma de una mezcla de MDI a3) que comprende al menos 99% en peso de 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI), con respecto total del peso de dicha mezcla a3).
- 2.- Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, caracterizado por que la relación r_1 va de 1,65 a 1,85.
- 25 3.- Procedimiento de preparación según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que no comprende una etapa que consiste en añadir uno o varios solvente(s) y/o plastificante(s).
- 30 4.- Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los poliéter polioliol se eligen entre los polioxialquileno polioliol, cuya parte alquileno, lineal o ramificada, comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y los polibutadienos que comprenden grupos hidroxilo terminales, eventualmente hidrogenados o epoxidados.
- 5.- Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los poliéter polioliol se eligen entre los polioxipropileno dioles o trioles con un índice de polidispersidad que va de 1 a 1,4.
- 6.- Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el(los) polioliol(es) se elige(n) entre los que tienen una masa molar media en número que va de 200 a 20.000 g/mol.
- 35 7.- Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el diisocianato es el 2,4-TDI o una mezcla de TDI a2) tal como se ha definido en la reivindicación 1.
- 8.- Prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) susceptible de ser obtenido por el procedimiento de preparación tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 9- Sistema multicomponente que comprende:
- 40 - como primer componente (denominado componente (A)), una composición que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) tal como se ha definido en la reivindicación 8, y
- 40 - como segundo componente (denominado componente (B)), una composición que comprende al menos un endurecedor que presenta al menos dos grupos amina primaria (-NH₂) (B1).
- 45 10- Sistema multicomponente según la reivindicación 9, caracterizado por que dicho(s) endurecedor(es) (B1) presentan una alcalinidad primaria que va de 0,4 a 34 meq/g de endurecedor.
- 11.- Sistema multicomponente según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado por que los grupos amina primaria de dicho(s) endurecedor(es) (B1) son grupos metilén-amina primaria (-CH₂-NH₂).
- 50 12.- Sistema multicomponente según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que las cantidades de prepolímero(s) de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) y de endurecedor(es) (B1) tal(es) como se ha(n) definido en las reivindicaciones 10 u 11 presentes en el sistema

multicomponente, llevan a una relación molar entre el número de grupos ciclocarbonato y el número de grupos amina primaria, denominada r_3 , que va de 0,5 a 1.

13.- Sistema multicomponente según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que comprende al menos una carga mineral.

5 14.- Procedimiento de ensamblaje de materiales que utiliza el prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) tal como se ha definido en la reivindicación 8, que comprende las etapas siguientes:

- 10
- mezclar al menos un prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) tal como se ha definido en la reivindicación 8 y al menos un endurecedor que presenta dos grupos amina primaria ($-NH_2$) (B1) tal como se ha definido en la reivindicación 10 u 11, y después:
 - revestir dicha mezcla sobre la superficie de un primer material, y después
 - contraencolar la superficie de un segundo material sobre dicha superficie revestida, y después
 - reticular dicha mezcla.

15 15.- Utilización de un prepolímero de poliuretano con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbamato (PP2) tal como se ha definido en la reivindicación 8, susceptible de ser obtenido según el procedimiento de preparación tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la fabricación de una composición adhesiva.