



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO

(21) Broj prijave:

HR P20000902A A2



HR P20000902A A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) Int. Cl.⁷: **C 08 G 18/79**
C 08 G 18/72

(22) Datum podnošenja prijave patenta u HR: 28.12.2000.

(43) Datum objave prijave patenta u HR: 31.08.2001.

(86) Broj međunarodne prijave: PCT/EP99/04890

Datum podnošenja međunarodne prijave 10.07.1999.

(87) Broj međunarodne objave: WO 00/05290

Datum međunarodne objave 03.02.2000.

(31) Broj prve prijave: 198 32 556.8 (32) Datum podnošenja prve prijave: 20.07.1998. (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: DE

(71) Podnositelj prijave:

Henkel KGaA, Henkelstrasse 67, 40589 Duesseldorf, DE

(72) Izumitelji:

Gerd Bolte, Wiener-Neustaedter-Strasse 113, 40789 Monheim, DE

Marcus Krudenscheidt, Lindberghstrasse 39, 40764 Langenfeld, DE

(74) Punomoćnik:

Augustin LUKAČEVIĆ, Zagreb, HR

(54) Naziv izuma:

**POLIURETANSKO VEZIVNO SREDSTVO S OSIROMAŠENIM MONOMERIMA I S
POBOLJŠANIM PRIANJANJEM SREDSTAVA ZA PODMAZIVANJE**

(57) Sažetak: Izum se odnosi na poliuretansko sredstvo za vezivanje, koje pokazuje minimalni sadržaj lakohlapljivog ostatka monomera, u značajnom ne tvori migrate i ima poboljšanu ljepljivost maziva. Postupak za njegovu izradu kao i ljepljivo sadrže takvo poliuretansko vezivno sredstvo. Nadalje se izum odnosi na upotrebu niskoviskoznog, izocianatgrupe (NCO-grupe) nosećeg poliuretanskog vezivnog sredstva kod proizvodnje ljepljiva, naročito jedno i dvokomponentnih ljepljiva npr. za lijepljenje trakastih materijala iz npr. papira, plastičnih (umjetnih) masa i/ili aluminija, oslojavanja, naročito lakova, disperzivnih boja i smola za lijevanje kao i tijela za oblikovanje.

HR P20000902A A2

OPIS IZUMA

Predmetni izum odnosi se na poliuretansko vezivno sredstvo za proizvodnju niskoviskoznog, izocijanat grupu nosećeg poliuretanskog vezivnog sredstva, koje ima samo neznatan sadržaj lakohlapljivih ostataka monomera, u bitnom ne stvara migrate i ima poboljšano prijanjanje sredstava za podmazivanje. Nadalje se izum odnosi na primjenu niskoviskoznog, izocijanatne grupe (NCO-grupa) noseće poliuretansko vezivno sredstvo kod proizvodnje ljepljivih, naročito jedno- i dvokomponentnih ljepljivih, npr. za ljepljenje trakastih materijala iz npr. papira, plastike i/ili aluminija premaze, osobito lakove, disperzivne boje i smole za lijevanje, kao i oblikovanje tijela.

Poliuretan – prepolimeri s izocijanat krajnjim grupama već su dugo poznati. Oni mogu s odgovarajućim spojevima – najviše polifunkcionalnim alkoholima – na jednostavan način biti lančano produženi ili spojeni s visokomolekularnim tvarima. Poliuretan-prepolimeri imaju značaj na mnogim područjima primjene, tako kod proizvodnje ljepljivih, oslojavanja, smola za lijevanje i oblikovanih tijelima.

Da bi se dobilo poliuretan-prepolimere s krajnjim izocijanat-grupama, uobičajeno je, da se polifunkcionalni alkoholi s viškom poliizocijanata, u pravilu najmanje pretežno diizocijanatima, dovede do reakcije. Pri tome se može molekularna težina barem približno upravit iznad OH-grupa do izocijanat grupa. Dok odnos OH-grupa prema izocijanat grupama od 1:1 ili približno 1:1 kod potpunog pretvaranja dovodi do u pravilu visokih molekularnih težina, to se na primjer kod odnosa 2:1 kod primjene diizocijanata u statističkoj sredini svake OH – grupe, priključi jedna molekula diizocijanida, tako da u toku reakcije u idealnom slučaju ne dođe do stvaranja oligomera odnosno produženja lanca.

U praksi se međutim i u posljednjem navedenom slučaju u većini ne mogu izbjeći reakcije produženja lanca, što dovodi do toga, da na kraju pretvorbe, neovisno od vremena reakcije, preostane određena količina komponenata koje su dodane u prevelikoj mjeri. Ako se kao višak komponente dodaje npr. diizocijanatik, ostaje u pravilu ne baš neznatan dio ove komponente u reakcionoj smjesi.

Osobito smeta sadržaj takvih supstanci, kada se radi o lakohlapljivim diizocijanatima. Pare ovih diizocijanata su često štetne za zdravlje i primjena proizvoda s visokim sadržajem takvih lakohlapljivih diizocijanata zahtjeva od strane proizvođača, skupe mjere za zaštitu zdravlja osoba koje obrađuju te proizvode, kako bi zrak ostao čist.

Kako zaštitne mjere i mjere čišćenja u pravilu zahtijevaju visoke financijske investicije ili troškove, postoji od strane onih koji upotrebljavaju te materije, potreba za proizvodima, koji u zavisnosti od primijenjenog izocijanata imaju po mogućnosti nizak udio lakohlapljivih diizocijanata.

Pod lakohlapljivim substancijama podrazumjevaju se one, koje kod približno 30°C pokazuju pritisak pare od više nego nekih 0,0007 mmHg ili vrelište kod manje od nekih 190°C (70 mPa) – u okviru ovog teksta.

Koristi li se umjesto lakohlapljivih diizocijanata teško hlapljive diizocijanate, osobito rašireni biciklički diizocijanati, npr. difenilmetandizocijate, dobivaju se u pravilu poliuretanska vezivna sredstva viskoznosti koja po običaju leži van područja upotrebljivog za jednostavne metoda obrade. U tim slučajevima može se viskoznost poliuretanprepolimera sniziti dodavanjem odgovarajućih otapala, što je u suprotnosti s često zahtjevanim manjkanjem otapala, što je u suprotnosti s često zahtjevanim manjkanjem otapala u takvim vezivnim sredstvima. Daljnja mogućnost za smanjivanje viskoznosti uz izbjegavanje otapala postoji u dodavanju viška monomernih poliizocijanata, koji u kasnijem procesu otvrdnjavanja (nakon dodavanja otvrdnjivača ili otvrdnjavanjem pod utjecajem vlage) mogu biti ugrađeni u oslojavanje ili lijepljenje (reaktivni razrjeđivač).

Dok se viskoznost poliuretan-prepolimera na ovaj način zaista može sniziti, dovodi u pravilu nepotpuno pretvaranje reaktivnog razrjeđivača često do zadržavanja ljepljivosti odn. oslojavanja na slobodnim, monomernim poliizocijanatima, koji npr. mogu unutar oslojavanja ili lijepljivog sloja ili djelomično «odšetati» u oslojene ili lijepljene materijala. Takvi sastavni dijelovi oslojavanja-sloja ili zalijepljenog dijela označavaju se u stručnim krugovima često kao «migrati». U kontakt s vlagom izocijanatne grupe migrata stalno je pretvaraju u aminogrupe. Time uobičajeno nastali aromatski amini sumnjivi su da imaju kancerogeno djelovanje.

Osobito u području pakiranja migrati često nisu podnošljivi, jer prodiranje migrata kroz ambalažni materijal moglo bi dovesti do kontaminacije upakirane robe i potrošač bi kod uživanja robe došao u kontakt s migratima.

Osobito u području pakiranja, posebno kod živežnih namirnica takvi su migrati zbog toga nepoželjni.

Da se izbjegne gore navedene nedostatke predlaže EP-A 118 065 proizvesti poliuretan-prepolimere u dvostupanjskom postupku. Pri tome se u prvom stupnju najprije pretvara monociklički diizocijanat s polifunkcionalnim alkoholom u odnosu OH- grupe: izocijanat grupe <1, a zatim u drugom koraku u biciklički diizocijanat s polifunkcionalnim alkoholima u odnosu OH- grupe: izocijanat grupe <1 u prisutnosti s u prvom stupnju proizvedenim prepolimerima

dovodi do reakcije. U drugom stupnju predlaže se pri tome odnos OH-grupa: izocijanatgrupa od 0,65 do 0,8 prednost 0,7 do 0,75. tako dobiveni prepolimeri i kod visokih temperatura (75°C odnosno 90°C) još uvijek pokazuju viskoznost od 2500 mPas i 9260 mPas, a o podnošljivosti sa sredstvom za podmazivanje ne kazuje se ništa.

- 5 EP-A 0 019 120 odnosi se na postupak za proizvodnju elastične, na atmosfersko vrijeme postojane površine. Za to se predlaže dvostupanjski postupak, kod kojeg se u prvom stupnju dovodi u reakciju toluilendiizocijanat (TDI) s najmanje ekvimolarnim količinama poliola, a dobiveni proizvod reakcije preradi s difenilmetandiizocijanatom (MDI) i jednim poliolum. Tako dobiveno poliuretansko vezivno sredstvo, odnosno sredstva, trebaju se u dodiru s vodom ili vlagom u zraku otvrdnuti. Opisani postupak dovodi doduše do proizvoda niske viskoznosti, sadržaj slobodnog lakohlapljivog diizocijanata (u postojećem slučaju TDI) je još uvijek visok (0,7 tež.%) i može se samo onda smanjiti, kada se primjene vremenske i energetske zahtjevne metode za uklanjanje suvišnog, lakohlapljivog diizocijanata, npr. tankoslojnom destilacijom.

- 15 Neobjavljena njemačka prijava patenta oznake 197 49 834.5 odnosi se na monomerima siromašna poliuretanska vezivna sredstva. Prikazuje se dvokomponentno poliuretansko vezivno sredstvo niskog sadržaja monomera i neznatan udio migrata.

- 20 Folije se na primjer koriste kod pakiranja živežnih namirnica, imaju često visok sadržaj kliznih sredstava. Uobičajeno klizno sredstvo je na primjer amid erukakiseline (ESA), koja je često u više od nekih 400 ppm sadržana u foliji. Uobičajena ljepljiva, koja se primjenjuju za ljepljene takvih folija u veze, pokazuju često s porastom sadržaja sredstava za klizanje za ljepljenje folije odno. Folije koju treba lijepiti, pogoršanje prijanjanja. Osobito kod modernih, racionalno radećih strojeva za pakiranje, postiže se povećanje produktivnosti znatnim povećanjem brzine rada strojeva za pakiranje. Folije koje se pri tome koriste kod sporijih strojeva za pakiranje u pravilu pokazuju znatno viši sadržaj sredstava za klizanje, koji može često iznositi 66 ppm ili više. Mnoga konvencionalna ljepljiva imaju smanjenu silu lijepljenja kod 25 folije čiji je sadržaj klizne tvari u ovom veličinskom razredu. Kao posljedicu toga imaju takve folijom vezane robe – osobito nakon izvršenog otvrdnjavanja, slabu čvrstoću u pečatnim šavovima – spojevima.

- 30 Radi toga je bio zadatak izuma da stavi na raspolaganje poliuretansko vezivno sredstvo, s po mogućnosti malom viskoznosti i po mogućnosti neznatnim sadržajem lakohlapljivih diizocijanata, manje od približno 1 tež. %, pri čemu bi ostatak lakohlapljivog izocijanata, u slučaju toluilendiizocijanata (TDI) trebao bi biti manji od 0,1 tež. %.

Jedan daljnji zadatak izuma bio je, staviti na raspolaganje poliuretansko vezivno sredstvo, koje ima što je manji mogući udio «migrata», tj. Po mogućnosti neznatan udio monomernih poliizocijanata.

- 35 Daljnji zadatak izuma bio je, staviti na raspolaganje postupak, kojim se poliuretansko vezivno sredstvo gornjih svojstava, može proizvoditi.

- 40 Daljnji zadatak izuma bio je, staviti na raspolaganje poliuretansko vezivno sredstvo i ljepljivo, koji pored već poznatih svojstava u pogledu njihovog sadržaja lakohlapljivih izocijanata i po mogućnosti neznatnom udjelu migrata pokazuje dodatno još bolju podnošljivost sredstava za podmazivanje, tj. na primjer poboljšano spajanje poveza i zapečaćenih šavova kod lijepljenja folija s visokim sadržajem sredstva za klizanje.

- Predmet izuma je poliuretansko vezivno sredstvo niskog sadržaja lakohlapljivih izocijanatnih grupa koje nose monomere, a koje sadržavaju najmanje komponente A, B, i C, od kojih
- 45 a) jedan poliuretan-prepolimer koji nosi najmanje dvije izocijanat grupe ili smjesu od dva i više ili najmanje dvije izocijanat grupe noseće poliuretan-prepolimere kao komponentu A, pri čemu najmanje jedan poliuretan-prepolimer ima najmanje dvije različito vezane vrste izocijanatnih grupa ili dvije različite poliuretan-prepolimer grupe u paru s najmanje dvije različito vezane vrste izocijanatnih grupa, od kojih najmanje jedna vrsta pokazuje manju reaktivnost nasuprot grupa koje reagiraju s izocijanatima, nego druga vrsta ili druge vrste, i
- 50 b) jedan difunkcionalni izocijanat, koji ne sadrži atom dušika, koji nije sastavni dio neke NCO-grupe, ili mješavinu od jedne ili više, kao komponenta B i
- c) jedan najmanje difunkcionalni izocijanat ili smjesu od dva ili više izocijanata s prosječnom funkcionalnošću od najmanje dva, koji pokazuje najmanje jedan atom dušika po molekuli izocijanata, a koji nije sastavni dio neke NCO- ili uretanske grupe, kao komponentu C,

- 55 Pod pojmom «niskoviskozno» podrazumijeva se u okviru predmetnog izuma viskoznost (mjerena prema Brookfieldu) koja kod 50°C iznosi najmanje od 5000 mPasa.

- 60 Pod pojmom «poliuretansko vezivno sredstvo» podrazumijeva se u okviru postojećeg teksta smjesa od uvijek najmanje dvije izocijanatne grupe sadržavajući molekule, kod koje udio molekula s molekularnom težinom od više od 500 iznosi po prilici 50 tež. %, prednost se daje najmanje 60 tež. % ili najmanje po prilici 70 tež. %.

Kod komponente A koristi se poliuretan-polimer koji se sastoji od najmanje dvije izocijanatne grupe ili smjesa od dva ili više poliuretan-polimera koji nose najmanje dvije izocijanatne grupe, a koji se može dobiti pretvorbom jedne poliolkomponente s najmanje jednim difunkcionalnim izocijanatom.

- 5 Pod «poliuretan-prepolimerima» podrazumijeva se u okviru ovog teksta spoj, koji se dobiva npr. pretvorbe jedne poliolkomponente s najmanje jednim difunkcionalnim izocijanatom. Pojam «poliuretan-prepolimeri» obuhvaća time kako spojeve s relativno niskom molekularnom težinom, koji nastaju na primjer iz pretvorbe jednog poliola s viškom poliiizocijanata, ali su time obuhvaćeni i oligomerni i polimerni spojevi. Isto su tako pojmom «poliuretan-prepolimeri» obuhvaćeni spojevi, koji nastaju iz pretvorbe jednog 3- ili 4-valentnog poliola s molarnim viškom diizocijanata, uzeto na
10 polioliol. U tom slučaju nosi jedna molekula rezultirajućeg spoja više izocijanatnih grupa.

Podaci o molekularnoj težini koji se odnose na polimerne spojeve odnose se, ukoliko ništa drugo nije navedeno, na srednju vrijednost molekularne težine (M_n).

- 15 U pravilu pokazuju poliuretan-prepolimeri, koji su korišteni u okviru prvog izuma, molekularnu težinu od nekih 150 do 15 000, ili od nekih 500 do 10 000, npr. približno 5 000, ali osobito približno 700 do nekih 2 500.

- U izvedbi kojoj se u okviru ovog izuma daje prednost, pokazuje se poliuretan-prepolimer s dvije izocijanatne grupe, ili najmanje jedan u smjesi iz dvije ili više izocijanatnih grupa noseći poliuretan-prepolimer najmanje dvije različite vezane
20 vrste izocijanatnih grupa, od kojih najmanje jedna vrsta pokazuje manju reaktivnost u odnosu na grupe s jačom reaktivnošću ili na drugu vrstu, ili druge vrste izocijanatnih grupa. Izocijanatne grupe s usporednom manjom reaktivnošću nasuprot onima s izocijanatnim reaktivnim grupama (u usporedbi s najmanje jednom drugom u poliuretanskom vezivnom sredstvu postojećom izocijanatnom grupom) u daljnjem će se tekstu opisivati kao «manje reaktivne izocijanatne grupe, a odgovarajuća izocijanatna grupa s višom reaktivnošću u odnosu s izocijanatnom grupom
25 reaktivnim spojevima označuju se također kao «reaktivnije izocijanatne grupe».

- U okviru postojećeg izuma se prema tome može primijeniti jedan difunkcionalni poliuretan prepolimer kao komponenta A, koji pokazuje dvije različite vezane izocijanatne grupe, pri čemu jedna od izocijanatnih grupa ima veću reaktivnost prema izocijanatnim reaktivnim grupama nego li druga izocijanatna grupa. Jedan takav poliuretan-prepolimer može se
30 dobiti iz pretvorbe nekog difunkcionalnog alkohola sa spojem koji nosi dvije različite, npr. difunkcionalne grupe, pri čemu se pretvorba vrši na taj način, da u prosjeku svaka molekula difunkcionalnog alkohola reagira s uvijek jednom molekulom različitih izocijanatnih grupa.

- Isto je tako moguće tro- ili višefunkcionalni poliuretan-prepolimer ubaciti u komponentu A, pri čemu jedna molekula
35 poliuretan-prepolimera može imati npr. različit broj više ili manje reaktivnih izocijanatnih grupa.

- U okviru daljnjeg oblika izvedbe kojom se daje prednost su smjese od dva ili više različitih poliuretan-prepolimera koji se koriste kao komponenta A. Kod navedene smjese može se raditi o poliuretan-prepolimerima kod kojih pojedine poliuretanske molekule nose identično vezane izocijanatne grupe. Dakle u smjesi moraju postojati najmanje dvije
40 različite vrste poliuretanskih molekula, koje se najmanje razlikuju po vrsti izocijanatnih grupa, koje nose. Ukupno mora u okviru ovog oblika izvedbe u takvoj smjesi biti najmanje jedna reaktivnija i jedna manje reaktivna vrsta izocijanatnih grupa tj. Jedna poliuretanska molekula s najmanje dvije reaktivne i jedna molekula poliuretana s najmanje dvije manje reaktivne izocijanatne grupe. Isto je tako moguće, da smjese nose pored molekula, koje nose jednu ili više identično vezanih izocijanatnih grupa, sadrži i daljnja molekule, koje nose kako jednu tako i više identičnih vezanih izocijanatnih
45 grupa, kao i jednu ili više različito vezanih izocijanatnih grupa.

- Kao komponenta A ili barem kao sastavni dio komponente A pogodni su i pretvorbeni proizvodi di- ili višefunkcionalnih alkohola s jednom barem ekvimolekularnom količinom (uzeto na OH – grupe di- ili više funkcionalnog alkohola) niskomolekularnih diizocijanata molekularne težine do nekih 400.
50

U izvedbi koja prvenstveno pokazuje komponenti A korišteni poliuretan-prepolimer ili smjesu od dva ili više poliuretan-prepolimera po molekuli s najmanje jednom grupom uretana.

- U jednom pogodnom obliku izvedbe izuma komponenta A proizvodi je pomoću jedne najmanje dvostupanjske reakcije kod koje
55

d) se u prvom stupnju iz najmanje jednog difunkcionalnog izocijanata i najmanje jedne prve poliolkomponente proizvodi jedan poliuretan – prepolimer, pri čemu je odnos NCO/OH manji od 2, a u poliuretan-prepolimeru postoje još slobodne grupe, i

- e) u jednom drugom stupnju jedan daljnji difunkcionalni izocijanat s poliuretan-prepolimerom iz prvog stupnja bude pretvoren,
60

pri čemu izocijanat grupe u drugom stupnju dodanog izocijanata pokazuje uvećanu reaktivnost prema s izocijanatom reaktivnim spojevima, nego najmanje prevladavajući udio izocijanatnih grupa u poliuretan-prepolimerima prvog stupnja.

- 5 U jednoj daljnjoj pretpostavljenoj formi izvedbe se daljnji, najmanje difunkcionalni izocijanat u molarnom višku, uzeto na slobodne OH-grupe, dodaje komponenti A.

U jednoj daljnjoj formi izvedbe kojoj se daje prednost, komponenta A proizvodi se jednom, najmanje dvostupanjskoj reakciji, kod koje

- 10 f) u jednom prvom stupnju biva proizveden iz najmanje difunkcionalnog izocijanata i najmanje jedne prve poliolkomponente jedan poliuretan – prepolimer, pri čemu je odnos NCO/OH manji od 2, a u poliuretan-prepolimerima još postoje slobodne grupe i
g) u jednom drugom stupnju jedan daljnji najmanje difunkcionalni izocijanat i jedna daljnja poliolkomponenta s poliuretan-polimerom iz prvog stupnja bude pretvorena,

15 pri čemu izocijanatne grupe izocijanata dodanog u drugom stupnju imaju višu reaktivnost naprama spojevima s izocijanatima reaktivnijeg stanja, ali najmanje kao pretežni dio u poliuretan-prepolimerima prvog stupnja postojećim izocijanatnim grupama.

- 20 U okviru predstojećeg izuma daje se prednost, kada kod proizvodnje komponente A u drugom stupnju odnos iznosi OH:NCO približno 0,001 do manje od 1, osobito 0,005 do nekih 0,8.

U izvedbi kojoj se daje prednost kod ovog izuma iznosi odnos OH:NCO u drugom stupnju približno 0,2 do 0,6.

- 25 U jednoj daljnjoj pretpostavljenoj izvedbi izuma iznosi u prvom stupnju odnos OH:NCO manje od 1, osobito 0,5 do 0,7 pri čemu se u danom slučaju mogu također održati odnosi za drugi stupanj.

Pojam «poliolkomponenta» obuhvaća u okviru predstojećeg teksta jedan pojedinačni poliol ili smjesu od dva ili više poliola, koji se mogu koristiti za proizvodnju poliuretana. Pod poliolum podrazumijeva se polifunkcionalni alkohol, npr. spoj s više nego OH- grupom u molekuli kao poliolkomponenta za proizvodnju komponente A može se primijeniti velik broj poliola. Na primjer to su alifatski alkoholi s 2 do 4 OH – skupine po molekuli. Ove molekule mogu biti primarno kao isekundarno vezane. U podesne alifatske alkohole broje se npr. etilenglikol, propilenglikol, butandiol-1,4m, pentadiol-1,5, heksandiol- 1,6, heptandiol 1,7m, oktandiol 1,8 i njihovi viši homolozi ili izomeri, kako se za stručnjaka stvaraju iz postepenog produžavanja lanca ugljikovodika za uvijek jednu CH₂grupu ili uz ubacivanja grana u lanac ugljikovodika. Isto su tako podesni viši funkcionalni alkoholi kao npr. glicerol, trimetilolpropan, pentaeritrit kao i oligomeri eteri navedenih sastojaka sami ili u mješavini iz dva ili više navedenih etera međusobno.

Nadalje se mogu kao poliolkomponente upotrijebiti za proizvodnju komponente A pretvorbeni proizvodi niskomolekularnih polifunkcionalnih alkohola s alkilenglikola, izomernih butandiola ili heksandiola s etilenoksidom, propilenoksid i/ili butilenoksid. Nadalje su podesni i pretvorbeni proizvodi polifunkcionalnih alkohola, kao glicerol, trimetiletan i/ili trimetilolpropan, pentaeritrit ili alkoholi šećera, a navedenim alkenoksidima u polietilenglikol. Osobito su podesni polietilenglikol molekularne težine od nekih 100 do 10 000, prednost od nekih 200 do 5 000. Najpodesniji je u okviru postojećeg izuma polipropilenglikol molekularne težine od nekih 300 do približno 2 500. isto su tako polietilenglikol pogodni kao poliolkomponenta za proizvodnju komponente A, kao npr. nastaju iz polimerizacije tetrahidrofurana.

Polieteri se pretvaraju na stručnjaku poznat način pretvorbom jedne početne odn. startnog spoja s reaktivnim atomom vodika s alkenoksidima, npr. etilenoksidom, propilenoksidom, butilenoksidom, stiroloksidom, tetrahidrofuranom ili epikloridinom ili smjesom od dvaju ili više njih.

50 Podesni početni spojevi su npr. voda, etilenglikol, propilenglikol-1,2 ili -1,3, butilenglikol, 1,4 -hidroksimetilcikloheksan, 2-metil-1,3-propandiol, glicerol, trimetilolpropan, heksandiol-1,2,6, butandiol-1,2,4, trimetiletan, pentaeritrit, manitol, sorbitol, metilglukozidi, šećer, fenol, izonosilfenol, resorcin, hidrokinon, 1,2,2-ili 1,1,2-tris-(hidroksifenil) – etan, amonijak, metilamin, etilendiamin, tetra – ili heksametilenamin, trietanolamin, analin, 55 fenilendiamin, 2,4- i 2,6-diaminotoluol i polifenilpolimetilenpoliamini, kako se mogu dobiti enilin-formaldehid kondenzacijom.

Isto tako su podesni za primjenu kao poliolkomponente polieteri, koji se modificiraju putem vinilpolimera. Takve je proizvode moguće dobiti, kada se stiro i/ili akrilnitril u prisustvu polietera polimerizira.

60 Isto tako su polietilenglikol pogodni kao poliolkomponente za proizvodnju komponente A, polietilenglikol molekularne težine od približno 10 000. tako se npr. mogu primijeniti polietilenglikol koji nastaju pretvorbom niskomolekularnih

alkohola, osobito etilenglikola, dietilenglikola, neopentilglikola, heksadiola, butandiola, propileglikola, glicerina ili trimetilolpropana s kaprolaktona. Isto su tako pogodni za proizvodnju poliesterpoliola polifunkcionalni alkoholi 1,4-hidroksimetilcikloheksan, 2-metil-1,3-propandiol, butantriol-1,2,4, trietilenglikol, tetraerilnglikol, polietilenglikol, dipropilenglikol, polipropilenglikol, dibutilenglikol i polibutilenglikol.

Daljnji pogodni poliesterpolioli mogu se proizvesti pomoću polikondenzacije. Tako se mogu difunkcionalni i/ili trifunkcionalni alkoholi s malim dodatkom dikarbonske i/ili trikarbonske kiseline ili njihovih derivata kondenzirati u poliesterpoliole. Pogodne dikarbonske kiseline su npr. jantarna kiselina i njeni viši homolozi s do 16 C-atoma nadalje, nezasićene dikarbonske kiseline kao malvinska kiselina ili fumarna kiselina kao i aromatske dikarbonske kiseline, osobito izomerne ftalil kiseline, kao ftalna kiselina, izoftalna ili tereftalna kiselina. Kao trikarbonske kiseline pogodne su npr. limunska kiselina ili trimetilna kiselina. U okviru izuma osobito su pogodni poliesterpolioli iz najmanje jedne od navedenih dikarbonskih kiselina i glicerina, koje pokazuju ostatak OH- grupa. Osobito pogodni alkoholi su heksandiol, etilenglikol, dietilenglikol ili neopentilglikol ili smjesa od dviju ili više. Osobito pogodne su kiseline izoftalna ili adipinska kiselina ili njihova smjesa.

Poliesteri s visokom molekularnom težinom obuhvaćaju npr. pretvorbene proizvode polifunkcionalnih, prednost difunkcionalnih alkohola (u datom slučaju zajedno s neznatnim količinama trifunkcionalnih alkohola) i polifunkcionalnim, prednost difunkcionalnim karbonskim kiselinama. Umjesto slobodnih polikarbonskih kiselina mogu (ako je moguće) se koristiti odgovarajući polikarbonski kiselinski anhidridi ili odgovarajući polikarbonsko-kiselinski esteri s alkoholima, prednost s 1 do 3 C-atoma. Polikarbonske kiseline mogu biti alifatske, cikloalifatske, aromatske i/ili heterocikličke. Mogu u datom slučaju biti substituirane, npr. alkilnim grupama, alkilenskim grupama, grupama cetera ili halogenima. Kao polikarbonske kiseline su npr. jantarna kiselina, adipinska kiselina, kiselina pluta, azelainska, sebacinska, ftalna, izoftalna, tereftalna, trimetilna kiselina, anhidrid ftalne kiseline, anhidrid tetrahidroftalne kiseline, anhidrid heksahidroftalne kiseline, anhidrid tetraklorftalne kiseline, anhidrid endometilentetrahidroftalne kiseline, anhidrid glutarne kiseline, malvinska kiselina, anhidrid malvinske kiseline fumarna kiselina, dimer masna kiselina ili trimer masna kiselina ili pogodne smjese iz dvije ili više. U datom slučaju mogu i podređene količine monofunkcionalnih masnih kiselina postojati u reakcijskoj smjesi.

Poliesteri mogu u danom slučaju pokazivati minimalni udio karboksilenskih grupa. Poliestetri, koji se dobivaju iz laktona, npr. kaprolaktona ili hidroksikarbonskih kiselina npr. ω- hidroksikapronske kiseline, mogu se također primijeniti.

Isto su tako pogodni poliacetali kao poliolkomponente. Pod poliacetalima podrazumijevaju se spojevi, koji se dobivaju iz glikola, npr. dietilglikol ili heksadiol s formaldehidom. Poliacetali koji se mogu koristiti u okviru izuma, mogu se također dobiti polimerizacijom cikličkih acetala.

Nadalje su kao polioli za proizvodnju komponente A pogodni polikarbonati. Polikarbonati se mogu dobiti npr. reakcijom diolena, kao propilenglikol, butandiol-1,4 ili heksadiola-1,6, dietilenglikola, trietilenglikola ili tetraetilenglikola ili smjese od dva ili više njih s diakrilkarbonatima, npr. difenilkarbonat ili forgen.

Isto tako kao poliolkomponenta za proizvodnju komponente A su poliakrilati koji nose OH-grupe. Ovi se poliakrilati mogu npr. dobiti polimerizacijom etilenski zasićenih monomera, koji nose jednu OH- grupu. Takvi se monomeri mogu dobiti esterizacijom etilenski nezasićenih karbonskih kiselina i difunkcionalnih alkohola, pri čemu alkohola ima malo u višku. Za to podesne etilenski nezasićene karbonske kiseline su npr. akrilna kiselina, metakrilna- krotionska ili malvinska kiselina. Esteri koji nose odgovarajuće OH – grupe su npr. 2-hidroksietilakrilat, 2 – hidroksietilmetakrilat, 2 – hidroksipropilakrilat, 3 – hidroksipropilakrilat ili 3 – hidroksipropilmetakrilat ili smjese od dvaju ili više njih.

Za proizvodnju komponente A pretvara se odgovarajuća poliolkomponenta s jednim najmanje difunkcionalnim izocijanatom. Kao najmanje difunkcionalni izocijanat dolazi principijelno u pitanje svaki izocijanat s najmanje dvije izocijanatne grupe, u pravilu su u okviru ovog izuma spojevi s dvije do četiri izocijanatne grupe, osobito s dvije, kojima se daje prednost.

U daljnjem se opisuju najmanje difunkcionalni izocijanati, koji je pogodan kao najmanje odnosno barem pogodan izocijanati, za proizvodnju komponente A.

To su npr.: etilendiizocijanati, 1,4-tetrametilendiizocijanati, 1,6-heksametilendiizocijanati (HDI), ciklobutan-1,3-diizocijanati, cikloheksan-1,3 i 1,4-diizocijanati, kao i smjese od dva ili više njih, 1-izocijanato-3,3,5-trimetil-5-izocinatometilcikloheksan (izofurondiizocijanati IPDI), 2,4 i 2,6-heksahidrotulendiizocijanati, tetrametilsililendiizocijanati (TMXDI), 1,3- i 1,4-fenilendiizocijanati, 2,4 ili 2,6 toluilendiizocijanati, difenil-metan-2,4-diizocijanati, difenilmetan-2,2-diizocijanati ili difenilmetan-4,4-diizocijanati ili smjese iz dva ili više navedenih diizocijanata.

Isto su tako u smislu ovog izuma pogodni izocijanati za proizvodnju komponente A tro- ili više valentni izocijanati, koji se mogu dobiti npr. oligomerizacijom diizocijanata. Primjeri za takve tro- ili više valentne poliizocijanate su triizocijanati od HDI ili IPDI ili njihove smjese ili njihovi miješani triizocijanaurati. Oblik izvedbe kojem se daje prednost, imaju za proizvodnju komponente A korištene diizocijanate, koji imaju dvije izocijanatne grupe različite reaktivnosti.

Primjeri za takve diizocijanate su 2,3- i 2,6-toluilendiizocijanat (DTI) i izofororondiizocijanat (IPDI). Kod takvih ne simetričnih diizocijanata reagira u pravilu jedna izocijanatna grupa značajno brže u odnosu na izocijanatne reaktivne grupe, npr. OH-grupe, dok preostala izocijanatna grupa – u usporedbi- je reakciono spora. U izvedbi kojoj se daje prednost se radi toga za proizvodnju komponente A koristi monociklički, ne-simetrični diizocijanat, koji raspolaže s dvije izocijanatne grupe opisane, različite reaktivnosti.

Osobito je pretpostavljena za proizvodnju komponente A primjena 2,4- ili 2,6-toluilendiizocijanata (TDI) ili smjesa obih izomera, a posebno primjena čistog 2,4-TDI.

Poliuretansko vezivno sredstvo prema izumu sadrži kao komponentu B jedan najmanje difunkcionalni izocijanat, koji nema dušikov atom koji nije sastavni dio neke NCO-grupe ili, jednu smjesu iz dva ili više njih.

Kao komponenta B su npr. pogodni najmanje difunkcionalni izocijanati ili smjesa od dva ili više takvih izocijanata, čija je prosječna funkcionalnost najmanje približno dva.

U jednom obliku izvedbe kojemu se daje prednost sadrži komponenta B najmanje jedan barem difunkcionalni izocijanat, čije NCO-grupe u odnosu s NCO-grupama reaktivnim spojevima, reaktivnije, npr. pod stvaranjem uretan-, triouretan-, biuret- ili alofanata, nego li manje reaktivne izocijanatne grupe komponente A sa sadržajem poliuretan-prepolimera.

Izocijanatne grupe u komponenti B tj. difunkcionalni izocijanati mogu pokazivati različitu ili jednu u bitnom identičnu reaktivnost. Isto tako je moguće u okviru pretpostavljenog oblika izvedbe izuma koristiti i najmanje difunkcionalne izocijanate ko komponentu B, koje izocijanatne grupe pokazuju identičnu sposobnost reakcije.

U pravilu komponenta B ima molekularnu težinu od nekih 2.000, prednost je da je molekularna težina niža, npr. manja od 1.000 kao npr. 700 ili 400 g/mol.

Za upotrebu kao komponenta B u okviru ovog izuma podesni su na primjer 4,4'-difenilmetandiizocijanat kao i HD, IPDI ili ZMXDI.

U jednoj pretpostavljenoj izvedbi primjenjuje se 4,4'-difenilmetandiizocijanat (MDI), 2,2'-difenilmetandiizocijanat ili 2,4'-difenilmetandiizocijanat.

Poliuretansko vezivno sredstvo prema izumu sadrži najmanje približno 3 tež% komponente B uzeto na ukupno poliuretansko vezivno sredstvo. U izvedbenom obliku kojemu se daje prednost sadrži poliuretansko vezivno sredstvo po prilici 5 do 25 tež.% komponente B.

Poliuretansko vezivno sredstvo prema izumu pokazuje s prednošću sadržaj lakohlapljivih, izocijanatnih grupa noseće monomere, od manje od 2 tež % ili manje 1 tež. %, ili se prednost daje manje od 0,5 tež.% . Ove granice vrijede naročito za lakohlapljive izocijanatne spojeve, koji predstavljaju samo ograničen potencijal opasnosti za osobe koje s njima rukuju, npr. za izoforondiizocijanat (IPDI), heksametilendiizocijanat (HDI), tetrametilsililendiizocijanat (TMXDI) ili cikloheksandiizocijanat. Kod određenih lakohlapljivih spojeva izocijanata, osobito onih, koji predstavljaju veliki potencijal opasnosti za osobe koje s njima rade, sadržaj poliuretanskih vezivnih sredstava iznosi manje od 0,3 tež.%, a posebno povoljno, manje od 0,1 tež.% .

Među posljednje spomenute izocijanatne spojeve spada posebno toluilediizocijanat (TDI). U jednoj daljnjoj izvedbi kojoj se daje prednost u ovom izumu poliuretansko vezivno sredstvo ima sadržaj TDI i HDI manji od 0,05 tež.%.

Poliuretansko vezivno sredstvo prema izumu kao komponentu C najmanje jedan difunkcionalni izocijanat ili smjesu od dva ili više izocijanata s prosječnom funkcionalnošću od najmanje dva, koji po izocijanatu pokazuju najmanje jedan atom dušika, a koji nije sastavni dio neke NCO- ili uretanske grupe.

Za primjenu u komponenti C pogodne su radi toga na primjer NCO-grupe u karbidiimidima, koji se pretvorbom diizocijanata pod pogodnim uvjetima i katalizi mogu dobiti.

Kod izocijanata pogodnih za stvaranje kardodiimida radi se npr. o spojevima opće strukture $O=C=N-X-N=C=O$, pri čemu je X alipatski, aliciklički ili aromatski ostatak, prednost alipatski ili aliciklički ostatak s 4 do 18 C-atoma.

Kao primjer su za spomenuti kao pogodni izocijanati 1,5-naftilendiizocijanat, 4,4'-difenilmetandiizocijanat (MDI), hidrirani MDI (H12MDI), ksililendiizocijanat (XDI), tetrametilksililendiizocijanat (TMXDI), 4,4'-dibencildiizocijanat, 1,3-fenildiizocijanat, 1,4-fenildiizocijanat, izomeri toluilendiizocijanata (TDI), 1-metil-2,4-diizocijanato-cikloheksan, 1,6-diizocijanato-2,2,4-trimetilheksan, 1,6-diizocijanato-2,4,4-trimetilheksan, 1-izocijanometil-3-izocijanato-1,5,5-trimetilcikloheksan (IPDI), klorirani i bromirani diizocijanati, diizocijanati koji sadrže fosfor, 4,4'-diizocijanatofenilperfluoretan, tetrametoksibutan-1,4-diizocijanat, butan-1,4-diizocijanat, heksan-1,6-diizocijanat (HDI), dicikloheksilmetandiizocijanat, cikloheksan-1,4-diizocijanat, etilendiizocijanat, ftalna kiselina-bis-izocijanato-eter, nadalje diizocijanatne s reaktivnim halogenim atomima, kao 1-klormetilfenil-2,4-diizocijanat, 1-brom-etilfenil-2,6-diizocijanat, 3,3-bis-klormetileter-4,4'-difetil-diizocijanat.

Daljnji primjenjivi diizocijanati su npr. trimetilheksa-metilen-diizocijanat, 1,4-diizocijanatobutan, 1,12-diizocijanatododekan i diizocijanat dimer masne kiseline. Osobito su pogodni tetrametilen-heksametilen-, undekan-dodekametilen-2,2,4-trimetilheksan, 1,3-cikloheksan, 1,2-cikloheksan, 1,3-odn. 1,4-tetrametilksilol, izoforon-4,4'-dicikloheksil-metan i lizinester-diizocijanat.

Osobito su pogodni pretvorbeni proizvodi MDI, TDI, HDI ili IPDI ili smjese od dvaju ili više njih, uz stvaranje karbodiimida.

Nadalje su pogodni tri- i oligomerizacioni proizvodi poliizocijanata, koji se mogu dobiti stvaranjem izocijanatnih prstena putem podesnog pretvaranja poliizocijanata, prednost imaju diizocijanati. Ako se primjenjuju proizvodi oligomerizacije, tada su osobito pogodni oni sa stupnjem oligomerizacije od prosječno 3 do nekih 5.

Za pretvorbu pogodni izocijanati su oni već gore spomenuti, pri čemu proizvodi trimerizacije izocijanata HDI, MDI ili IPDI imaju osobitu prednost.

Isto tako su za primjenu kod komponente C pogodni polimeri izocijanata, kako se javljaju kao ostatak u destilacionom mulju kod destilacije diizocijanata. Osobito je pri tome pogodan «polimer MDI», koji se dobiva kod destilacije MDI iz destilacionog ostatka, a posjeduje najmanje jedan atom dušika po izocijanatu, a koji nije sastavni dio neke NCO ili uretanske grupe.

Komponenta C se dodaje poliuretanskom vezivnom sredstvu prema izumu u tolikoj mjeri, da cjelokupno poliuretansko vezivno sredstvo sadrži po prilici 1 do 4 tež.% komponente C. U izvedbi kojoj se daje prednost sadrži poliuretansko vezivno sredstvo oko 5 do nekih 30 tež.%, a osobito po prilici 10 do nekih 22 tež.% komponente C.

Poliuretansko vezivno sredstvo s prednostima prema izumu može se proizvesti na bilo koji željeni način. Kao posebno pogodan način pokazao se postupak kako je u daljnjem tekstu opisan:

Na primjer, moguće je da se poliuretansko vezivno sredstvo proizvede direktno proizvodnjom komponente A, s nastavnim ili istovremenim dodavanjem komponenti B i C. Dodavanje komponente B može se izvršiti po potrebi zajedno s jednom daljnjom poliolkomponentom.

Daljnji predmet izuma je radi toga postupak za izradu jednog poliuretanskog vezivnog sredstva s izocijanatnim grupama, obuhvaćajući najmanje tri stupnja, kod kojih:

- h) se u prvom stupnju iz jednog najmanje difunkcionalnog izocijanata i najmanje jedne poliolkomponente proizvodi poliuretan-prepolimer, i
- i) u jednom drugom stupnju dodaje se jedan daljnji, najmanje difunkcionalni izocijanat, koji ne sadrži atom dušika koji nije sastavni dio neke NCO-grupe, ili smjesa dvaju ili više njih, i
- j) u jednom trećem stupnju dodaje se jedan najmanje difunkcionalni izocijanat ili smjesa od dva ili više izocijanata prosječne funkcionalnosti od najmanje dva, pri čemu jedan (najmanje jedan) izocijanat ima atom dušika, koji nije sastavni dio neke NCO grupe, pri čemu

pretežni dio postojeće izocijanatne grupe, nakon završetka prvog stupnja, ima manju reaktivnost prema izocijanatno reaktivnijim grupama, osobito OH-grupama, nego li izocijanatne grupe u drugom stupnju dodanom najmanje odnosno barem difunkcionalnom izocijanatu.

Kao daljnja poliolkomponenta mogu se primijeniti sve u ovom tekstu već spomenute poliolkomponente.

Od prednosti je, kada je u prvom stupnju ovog postupka odnos OH:NCO manji od 1. odnos OH-grupa prema izocijanatnim grupama iznosi u pretpostavljenom obliku izvedbe u prvom stupnju nekih 0,4 do nekih 0,7, osobito više od 0,5 do nekih 0,7.

- 5 Pretvorba neke poliolkomponente s najmanje difunkcionalnim izocijanatom u nekom prvom stupnju, može se izvršiti na način koji je poznat u nekom prvom stupnju, može se izvršiti na način koji je poznat svakom stručnjaku prema općim pravilima izrade poliuretana. Pretvorba može npr. uslijediti u prisustvu otapala.

10 Kao otapala mogu se u principu koristiti sva otpala uobičajena u kemiji poliuretana, osobito ester, ketoni, halogenizirani ugljikovodici, alkani, alkeni i aromatski ugljikovodici. Primjeri za takva sredstva su metilenklorid, trikloretilen, toluol, ksilol, butilacetat, amilacetat, izobutilacetat, metilizobutilketon, metoksibutilacetat, cikloheksan, cikloheksanon, diklorbenzol, dietilketon, diizobutilketon, dioksan, etilacetat, etilenglikolmonobutilteracetat, etilenglikolmonoetilacetat, 2-etilheksilacetat, glikoldiacetat, heptan, heksan, izobutilacetat, izooktan, izorpopilacetat, metiletilketon, tetrahidrofuran ili tetrakloretilen ili mješavine od dva ili više navedenih otapala.

15 Kad su reakcione komponente tekuće ili barem jedna ili više reakcionih komponenti stvaraju otopinu ili disperziju, nedovoljno tekućih komponenti, tada se može potpuno odustati od dodavanja sredstava za otapanje. Jedna takva reakcija bez otapala poželjna je u okviru ovog izuma.

20 Za provođenje prvog stupnja postupka prema izumu, stavlja se poliol, po potrebi zajedno s podesnim otapalom, u odgovarajuću posudu i pomiješa. Zatim, uz nastavljnje miješanja dodaje se najmanje difunkcionalnog izocijanata. Za ubrzanje reakcije obično se povisuje temperatura. U pravilu se zagrijava na 40°C do nekih 80°C. Nastajuća egzotermna reakcija dovodi dalje do povišenja temperature. Temperatura smjese se održava kod nekih 70 do 110 °C, npr. kod nekih 85 do 95°C ili posebno kod približno 75 do 85°C, po potrebi se podešavanje temperature vrši pogodnim izvanjskim mjerama, npr. hlađenjem ili grijanjem.

U danom slučaju mogu se za ubrzanje reakcije dodati u poliuretanskoj kemiji uobičajeni katalizatori ovoj reakcionoj smjesi. Prednost se daje dodavanju dibutyltinodilaurata ili diazabicyklooktan (DABCO). Kada se želi primjena katalizatora, dodaje se u pravilu katalizator u količini od po prilici 0,005 tež.% ili nekih 0,01- tež.% uzeto na cjelokupnu pripremljenu količinu.

Trajanje reakcije za prvi stupanj zavisi od korištene poliolkomponente, upotrebljenog najmanje difunkcionalnog izocijanata reakcionoj temperaturi. Kao i od eventualno postojećeg katalizatora. Uobičajeno iznosi ukupno trajanje reakcije po prilici 30 minuta do 20 sati.

35 Kao najmanje difunkcionalni izocijanat dodaje se prvenstveno izofoandiiizocijanat(IPDI), tetrametilsilelendiizocijanat (TMXDI), hidrirani difenilmetandiizocijanat (MDUH12) ili toluilendiizocijanat (TDI) ili smjesa od dvaju ili više njih.

40 Za provođenje drugog stupnja postupka prema izumu smjese koja u prvom stupnju sadrži komponentu A i ima najmanje jedan daljnji difunkcionalni diizocijanat, koji nema atom dušika bez NCO-grupe, ili smjesu od dva ili više takvih izocijanata, u datom slučaju pretvoren s daljnjom poliolkomponentom. Kao sastavni dio te u danom slučaju postojeće dalje poliolkomponente, može pri tome svaki poliol iz grupe u toku ovog teksta nabrojanih poliola ili smjese od dva ili više njih, biti korištena. Prednost se međutim daje u okviru drugog stupnja postupka prema izumu, kao poliolkomponenti jednom polipropilenglikolu molekularne težine od nekih 400 do približno 2500, ili poliesterpoliol s najmanje jednim visokim osobito pretežnim udjelom alifatskih dikarbonskih kiselina ili smjesa ovih poliola.

50 Kao najmanje difunkcionalni izocijanat koji nema atom dušika koji nije sastavni dio neke NCO-grupe, u drugom se stupnju prema izumu dodaje barem jedan poliiizocijanat, čije izocijanatne grupe pokazuju višu reakciju nego li izocijanatne grupe koje se nalaze u prepolimerima manje reaktivnosti. To znači, da u prepolimerima mogu postojati reaktivne izocijanatne grupe, koje potječu od prvotno za proizvodnju prepolimera A upotrebljeni najmanje difunkcionalni izocijanat. Za izum je u vezi toga važno, da barem jedan mali udio, pretežno veći udio u prepolimerima komponente A postojeće izocijanatne grupe pokazuju manju reaktivnost nego li izocijanatne grupe daljnjeg – barem difunkcionalnog izocijanata, koji nema ni jedan atom dušika koji nije sastavni dio NCO-grupe, a koji se dodaje u drugom stupnju postupka prema izumu.

55 Kao daljnji, najmanje difunkcionalni izocijanat, koji nema atom dušika koji nije sastavni dio NCO-grupe, koristi se najbolje biciklički, aromatski, simetrični diizocijanat. Među bicikličke izocijanate spadaju npr. diizocijanati niza difenilmetana, osobito 2,2'-difenilmetandiizocijanat, 2,4'-difenilmetandiizocijanat i 4,4'-difenilmetandiizocijanat. Od navedenih diizocijanata daje se osobito prednost difenilmetandiizocijanatu, osobito 4,4'-difenilmetandiizocijanatu, kao daljnji barem difunkcionalni izocijanat u okviru drugog stupnja postupka prema izumu.

60

Daljnji barem difunkcionalni izocijanat, koji nema atom dušika koji nije sastavni dio NCO-grupe, koristi se u drugom stupnju.

Količina od nekih 1 do približno 50 tež.%, prednost se daje približno 10 do nekih 30 tež.%, a osobito u količini od nekih 15 do nekih 25 tež.% uzeto na cjelokupnu količinu primijenjenih poliizocijanata u svim stupnjevima postupka prema izumu. U jednoj pretpostavljenoj izvedbi iznosi u drugom stupnju odnose OH:NCO približno 0,2 do 0,6 osobito od nekih 0,5. Pod time treba podrazumijevati odnos OH:NCO u drugom stupnju dodane komponente izocijanane grupe koje potječu iz prepolimera A nisu ovdje uzete u obzir.

Poliuretansko vezivno sredstvo s prednostima prema izumu, mogu se iso tako dobiti miješanjem pojedinih komponenata D, E, F i G.

Isto tako je predmet izuma postupak za proizvodnju niskoviskoznog, izocijanatne grupe nosećeg poliuretanskog vezivnog sredstva niskog sadržaja lako hlapljivih monomera koji nose izocijanatne grupe, obuhvaćajući miješanje četiri komponente D, E, F i G, kod kojih

k) je kao komponenta D poliuretan-prepolimer s izocijanatnom grupom, koja se dobiva pretvaranjem jedne poliolkomponente s jednim najmanje difunkcionalnim izocijanatom,

l) kao komponentu E daljnji poliuretan-prepolimer koji nosi jednu daljnju izocijanatnu grupu, a dobiva se pretvaranjem jedne poliolkomponente s jednim barem difunkcionalnim izocijanatom, čija izocijanatne grupe imaju višu reaktivnost prema s izocijanatima reaktivnim grupama nego li izocijanatne grupe komponente D,

m) kao komponenta F najmanje jedan difunkcionalni izocijanat, koji nema atom dušika koji nije sastavni dio neke NCO-grupe, ili smjesa od dviju ili više njih, i

n) kao komponenta G jedan daljnji, najmanje difunkcionalni izocijanat ili smjesa od dva ili više izocijanata prosječne funkcionalnosti od najmanje dvije, pri čemu najmanje jedan izocijanat ima najmanje jedan atom dušika, koji nije sastavni dio neke NCO-grupe,

pri čemu je količina komponente G tako izmjerena, da nakon završetka procesa miješanja i po završetku svih među komponentama završetka procesa miješanja i po završetku svih među komponentama D, E, F i G u danom slučaju odvijajuće reakcije, postoji najmanje 5 tež.%, a osobito najmanje 10 tež.% uzeto na cjelokupno poliuretansko vezivno sredstvo, na komponenti G u poliuretanskom vezivnom sredstvu.

Poliuretanska vezivna sredstva i iskustveno proizvedena poliuretanska sredstva pokazuju pretpostavljenu viskoznost od manje od 5000 mPas (mjereno s Brookfield RT DVII Ttermosell), vretno 27, 20o/min, 50°C).

Pod «svim reakcijama koje se odvijaju među komponentama D, E, F i G i u danom slučaju reakcijama» u okviru postojećeg izuma podrazumijevaju se reakcije izocijanatnih grupa s funkcionalnim grupama, koje u odnosu na izocijanate imaju reaktivne atome vodika. Osobito, kada komponente D ili E, ili D i E, imaju još slobodnih OH-grupa, dovodi dodatak komponente F u pravili do reakcije izocijanatnih grupa komponente F sa slobodnim OH-grupama. Iz toga rezultira smanjenje sadržaja komponente F. Prema tome se mora, kada se očekuju reakcije, koje bi mogle dovesti do smanjenja udjela komponente F, dodati komponenta F u tolikoj mjeri, da nakon završetka svih ovih reakcija postoji potrebna minimalna količina komponente F u poliuretanskom vezivnom sredstvu.

Kao poliolkomponenta za proizvodnju komponenti D i E u okviru postupka izuma mogu se primijeniti svi gore opisani polioli i smjese iz dva ili više navedenih poliola. Osobito one poliolkomponente, koje su za proizvodnju komponente A u okviru ovog teksta navedene kao osobito pogodne, primjenjuju se prvenstveno i u postupku prema izumu.

Najmanje difunkcionalni izocijanat koji se upotrebljava za komponentu F, i koji ne posjeduje atom dušika koji nije sastavni dio neke NCO-grupe, ili smjesa iz dva ili više takvih izocijanata, za njih vrijede izvedbe uz komponentu B kao analogne.

Za komponentu G primijenjen je najmanje difunkcionalni izocijanati smjesa od dva ili više izocijanata s prosječnom funkcionalnošću od dva, pri čemu najmanje jedan izocijanat pokazuje atom dušika, koji nije sastavni dio neke NCO – grupe, vrijede analogno izvedbe uz komponentu C.

Poliuretansko vezivno sredstvo prema izumu i prema izumu proizvedena poliuretanska vezivna sredstva posebno se odlikuju time, da imaju krajnje nizak sadržaj lakohlapljivih monomera, koji iznosi manje od 2 tež.%, ili manje od 1 tež.%, manje od 0,5 tež.%, a osobito manje od nekih 0,1 tež.%. Pri tome treba istaknuti, da postupak prema izumu bez posebnih koraka za uklanjanje lakohlapljivih diizocijanatnih komponenata može djelovati.

Daljnja prednost prema postupku usklađenim s izumom proizvodnje poliuretanskih vezivnih sredstava zasnovana je na tome, da pokazuju viskoznost, koja leži na preradu, pogodnom području. Viskoznost poliuretanskih sredstava

proizvedenih prema ovom izumu iznosi posebno manje od 5.000 mPas (mjereno s Brookfield RT DVII (Thermosell), vreteno 27, 20 o/min, 50°C).

Poliuretanska vezivna sredstva prema izumu pogodna su kao tvar ili otopina u organskim otapalima, npr. otapalima kako je naprijed opisano, za oslojavanje predmeta, osobito lijepljenje predmeta.

Predmet izuma je zbog toga i primjena poliuretanskog vezivnog sredstva prema izumu ili poliuretanskog vezivnog sredstva proizvedenog prema jednom postupku prema izumu, kod proizvodnje ljepila, osobito jedno- i dvokomponentnih ljepila, oslojavanja, osobito lakova, disperzionih boja i smola za lijevanje kao i oblikovanih tijela, kao i za premazivanje i osobito lijepljenje predmeta, naročito za lijepljenje folija i proizvodnju materijala za proizvodnju folija za pakiranje.

Poliuretansko vezivno sredstvo prema izumu i to jednom postupku iuma proizvedeno poliuretansko vezivno sredstvo, prvenstveno se može koristiti za lijepljenje umjetnog materijala, a osobito za kaširanje plastičnih folija, metala ili metalnim oksidima oparenim plastičnim folijama, kao i metalnih folija, a osobito aluminijskih folija.

Za otvrđivanje tj. ovlaženje pojedinih molekula poliuretanskog vezivnog sredstva na slobodne izocijanatne grupe, može se bez dodavanja daljnjih spojeva, npr. otvrđivača, samo vlagom u zraku. Bolje je kada se npr. kao otvrđivači dodaju polifunkcionalna vezivna sredstva (ernetzeri) npr. amini ili osobito polifunkcionalni alkoholi (dvokomponentni sistemi).

S proizvodima proizvedenim prema izumu – folijama – ove imaju veliku sigurnost obrade kod vrućeg lijepljenja (pečaćenja). To se može povezati s umanjenim udjelom niskomolekularnih proizvoda u poliuretanskim vezivnim sredstvima. Pogodna temperatura obrade ljepila proizvedena prema izumu leži kod takvih proizvoda između 30 ° i nekih 90°.

Isto tako je predmet izuma ljepilo, koje sadrži dvije komponente H i I, pri čemu se koristi

- o) poliuretansko vezivno sredstvo koje sadrži izocijanatne grupe ili poliuretansko vezivno sredstvo s izocijanatnim grupama proizvedenim prema jednom ili više gore opisanih postupaka proizvodnjom kao komponentu H, i
- p) spoj s najmanje dvije na izocijanatne grupe komponente H reakciono sposobne funkcionalne grupe molekularne težine od do 50.000, ili smjesom iz dvije ili više komponenti, kao komponenta I.

Kao komponenta H može se primijeniti bilo koje poliuretansko vezivno sredstvo prema izumu, kako je opisano u okviru ovog teksta.

Kao komponenta I koristi se s prednošću spoj od najmanje na izocijanatne grupe komponente F reakciono sposobne funkcionalne grupe molekularne težine od do 2.500, ili smjese od dva ili više takvih spojeva. Kao najmanje dvije na izocijanatne grupe komponente F reakciono sposobne grupe osobito su pogodne aminogrupe, merkaptogrupe ili OH-grupe, pri čemu spojevi, koji se mogu primijeniti u komponenti G, aminogrupe, merkaptogrupe ili OH-grupe ili isključivo ili u smjesi.

Funkcionalnost u komponenti I upotrebljivi spojevi iznose u pravilu najmanje dva. Prednost pokazuje komponenta I u udjelu na višefunkcionalne spojeve, npr. funkcionalnosti tri, četiri ili više. Ukupna (prosječna) funkcionalnost komponente I iznosi na primjer po prilici dva /kada se npr. koriste samo difunkcionalni spojevi kao komponente I), ili više npr. nekih 2,1, 2,2, 2,5, 2,7 ili 3. U danom slučaju može komponenta I imati i još višu funkcionalnost, npr. četiri i više.

Prednost je kada komponenta I sadrži poliola s najmanje dvije OH-grupe. Za primjenu u komponenti I pogodne su u okviru ovog teksta spomenuti polioli, ukoliko ispunjavaju ograničavajući kriterij gornje granice molekularne težine.

Komponenta I se u pravilu koristi u onim količinama, da odnose izocijanatnih grupa komponente H prema izocijanatnim grupama komponente H koje su reakciono sposobne, funkcionalnim grupama komponente I po prilici 5:1 do 1:1 osobito nekih 2:1 do nekih 1:1.

Ljepilo prema izumu pokazuje u pravilu viskoznost od nekih 250 do nekih 10.000 mPasa, osobito približno 500 do nekih 8.000 ili do nekih 5.000 mPasa (Brookfield RVT DVII, vreteno 27, 20 o/min, 40°C)

U danom slučaju može ljepilo prema izumu dobiti još neke dodatne tvari. Dodatne tvari mogu u cjelokupnom ljepilu imati udio od nekih 30 tež. %.

U dodatne tvari u okviru predstojećeg izuma broje se npr. omekšivač, stabilizatori, antioksidanti, boje, fotostabilizatori ili punila.

Kao omekšivači koristi se npr. omekšivač na bazi ftalne kiseline, osobito diakiltalati, pri čemu se kao omekšivaču daje prednost esteru ftalne kiseline, koji su eserizirani linearnim alkoholom s nekih 6 do nekih 12 atoma ugljika. Osobita se prednost daje dioktitalatu.

- 5 Isto su tako kao omekšivači pogodni benzoat omekšivači, npr. sukrozebenzoat, dietilenglikoldibenzoat i/ili dietilenglikolbenzoat, kod kojih se približno 50 do nekih 98% svih hidroksil grupa esterizirani. Forfatni omekšivači, npr. t-butilfenildifenilfosfat, polietilenglikoli i njihovi derivati, npr. difenileter poli(etilenglikola), tekući derivati smola, npr. glicerinski ester masnih kiselina i njihovi proizvodi polimerizacije.
- 10 Stabilizatori ili antioksidanski koji se mogu primijeniti u okviru izuma kao dodatne tvari, broje sterički ometani fenoli visoke molekularne težine (Mn), polifunkcionalni fenoli i fenoli koji sardže sumpor i fosfor. Fenoli koji se ne mogu koristiti u okviru izuma kao dodaci su npr. 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-tert-butil-4-hidroksibenzil)benzol; pentaeritrittraktis-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroksibenzil) propionat; n-oktadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil) propionat; 4,4-metilenbis(2,6-di-tert-butil-fenol); 4,4-tiobis(6-tert-butil-o-krezol); 2,6-di-tert-butilfenol; 6-(4-hidroksifenoksi)-2,4-bis(n-oktil-tio)-1,3,5-triazin; di-n-oktadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroksibenzilfosfonati; 2-(n-oktiltio)etil-3,5-di-tert-butil – 4-hidroksibenzoat; i sorbitheksa[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil)propionat].

Kao fotostabilizatori su pogodni npr. oni, koji se u trgovini mogu dobiti pod imenom Thinuvin® (proizvođač: Ciba-Geigy)

- 20 Daljnji dodatni materijali mogu se upotrijebiti u ljepilima prema izumu, da bi se varirala određena svojstva. Među njima mogu biti npr. sredstva za bojenje kao titandioksid, punila kao talkum, glina i sl. U danom slučaju mogu se i u ljepila, prema izumu, dodavati vrlo male količine termoplastičnih polimera, npr. etilenvinilacetat (EVA), etilenakrilna kiselina, etilenmetakrilat i etilen-n- butilakrilat kopolimeri, koji ljepilu po potrebi daju dodatnu fleksibilnost, žilavost i jačinu.

- 25 Isto je tako moguće, a u okviru predstojećeg izuma daje se prednost, dodavati određene hidrofilne polimere, npr. polivinilalkohol, hidroksietilcelulozu, hidroksipropilcelulozu, polivinilmetileter, polietilenoksid, polivinilpirolidon, polioetiloksazolin ili škrob ili celulozni ester, osobito acetate sa substitucionalnim stupnjem manjim od 2,5 koji povisuju ovlaživanje ljepila.

- 30 Izum se u daljem objašnjava primjerima, koji međutim nemaju ograničavajuće djelovanje.

PRIMJERI

- 35 Objašnjenja sirovina i kratica u Tablici 1:

K1-K5:	formulacija ljepila od 1 do 5
H :	otvrđivač (smjesa poliola) OHZ=138,8
PE1:	polieter na bazi propilenglikola
40 PE2:	polieter na bazi propilenglikola
DEG :	dietylenglikol
PES:	poliester na bazi adipinske kiseline, dietilenglikola, ftalne kiseline i dipropilenglikola s 2 OH –skupine
PE3 :	polieter na bazi polietilenglikola
MDI-C:	MDI-karbodiimid dimer
45 HDI-T:	HDI trimer
HDI-O:	HDI-oligomer
MDI-P:	polimerni MDI (ostatak iz destilacionog mulja)
ADV-1:	adicioni odnos OH/NCO za komponentu A i komponentu B
ADV-G:	adicioni odnos OH/NCO ukupno
50 V:	viskoznost (Brookfield RVTD, 40°C)
MC:	sadržaj monomera u tež.% (uzeto na cjelokupnu formulaciju)
m-TDI:	monomerni TDI
m-MDI:	monomerni MDI
OHZ:	broj OH u [mg KOH/g]
55 NCO-vrijednost:	NCO-vrijednost u tež.% (uzeto na cijelu formulaciju)
NCO-F:	krajnja vrijednost NCO

TABLICA 1:

Formule ljepila (sve vrste, ukoliko nije drugačije navedeno u tež.%)

Sirovina	OHZ ili NCO-vrij.	K1	K2	K3	K4	K5	H
PE1	111	29,4	29,4	29,4	29,4	29,4	
PE2	267	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	
DEG	1056	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	1,8
PES	108						93,0
PE3	373						5,2
TDI	48,3	25,6	24,9	24,9	24,9	24,9	
MDI	33,4	30,9	20,0	20,0	20,0	20,0	
MDI-C	33		13,1				
HDI-T	21			20,6			
HDI-O	21,9				19,8		
MDI-P	31					14,0	
NCO-F		14,0	13,5	13,3	13,1	14,3	
ADV-1		1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	
ADV-G		2,76	2,76	2,76	2,76	2,76	
V[mPAS]							
40°C		2700	4450	6000	5300	4320	
50°C		1200	1800	2550	1970	1790	
60°C		550	956	1200	950	790	
m-TDI		0,03	0,03	0,07	0,07	0,09	
m-MDI		30	24	16	14	20	

- 5 Objašnjenja i kratice u Tablici 2:
- B1-8: primjeri 1 do 8
V1-2: usporedni primjeri 1 i 2
VA: sastav smjese
- 10 F1: folija iz polietilentereftalata (PETP) debljine od 12μ
F2: folija iz polietilena (PE) debljine od 70μ i sadržaja omekšivača od 400 ppm amida eruka kiseline (ESA)
F3: folija iz polietilena (PE) debljine od 60μ i sadržaja omekšivača od 800 ppm amida eruka kiseline
- 15 (ESA)VH: čvrstoća spoja
SNH: čvrstoća pečaćenog šava
koh.KS: kohezivno razdvajanje ljepila
adh.alt.: alternirajuća adhezija, lom adhezije se događa izmjenično na oba spojna materijala
- 20 Odnos mješavine priprema ljepila /otvrdnjivač je kod B1 do B8 iznosio 1/1, a kod V1 i V2 100:70.

Količina nanosa iznosila je u svim primjerima 2 g/m².

TABLICA 2: Vrednovanje spojeva

	Sastav spoja	Sistem ljepila	VH nakon 1 dana u N/15 mm	VH nakon 6 dana u N/15 mm	VH nakon otvrdnjenja u N/15 mm	SNH nakon otvrdnjenja u N/15 mm
B1	F1/F2	K2/H	1,8 koh.KS	3,3 PETP-kidanje	3,3 PETP-kidanje	43 VA
B2	F1/F2	K3/H	0,2 koh.KS	2,2 K-odvajanje adh.alt.	3,2 PETP-kidanje	42 VA
B3	F1/F2	K4/H	0,2 koh.KS	3,3 PETP-kidanje	3,3 PETP-kidanje	43 VA
B4	F1/F2	K5/H	0,25 koh.KS	3,6 PETP-kidanje	3,4 PETP-kidanje	44 VA
V1	F1/F2	K1/H	3,2 PETP-kidanje	3,5 PETP-kidanje	3,3 PETP-kidanje	43 VA
B5	F1/F3	K2/H	0,6 koh.KS	2,9 PETP-kidanje	3,4 PETP-kidanje	36 VA
B6	F1/F3	K3/H	0,1 koh.KS	1,8 K-odvajanje adh.alt.	3,6 PETP-kidanje	35 VA
B7	F1/F3	K4/H	<0,1 koh.KS	1,6 K-odvajanje adh.alt.	3,2 PETP-kidanje	34 VA
B8	F1/F3	K5/H	0,5 koh.KS	3,2 PETP-kidanje	3,4 PETP-kidanje	34 VA
V2	F1/F3	K1/H	1,0 koh.KS	1,6 K-odvajanje adh.alt.	1,6 K-odvajanje adh.alt.	23,PETP-kidanje na mjestu zavarivanja

PATENTNI ZAHTEJEVI

1. Poliuretansko vezivno sredstvo niskog sadržaja lakohlapljivih izocijanatnih grupa koje nose monomere, **naznačeno time** da sadržavaju najmanje komponente A, B, i C kod kojeg
 - a) Jedan poliuretan-prepolimer koji nosi najmanje dvije izocijanatne grupe ili smjesa od dva ili više poliuretan-prepolimera s najmanje dvije izocijanatne grupe, sadržano kao komponenta A, pri čemu najmanje jedan poliuretan-prepolimer sadrži dvije različito vezane vrste izocijanatnih grupa ili dva različita poliuretan-prepolimera u paru imaju dvije različito vezane vrste izocijanatnih grupa, od kojih najmanje jedna vrsta ima manju reaktivnost prema izocijanatima reaktivnim grupama, nego li jedna odnosno druge vrsta ili druge vrste, i
 - b) kao komponenta B jedan najmanje difunkcionalni izocijanat, koji nema atom dušika koji nije sastavni dio neke NCO-grupe, ili smjesa od dvije ili više njih, i
 - c) kao komponenta C jedan najmanje difunkcionalni izocijanat ili smjesa od dva ili više izocijanata prosječne funkcionalnosti od najmanje dva, koji posjeduje najmanje jedan atom dušika po izocijanatu, koji nije sastavni dio neke NCO- ili uretanske grupe.
2. Poliuretansko vezivno sredstvo **naznačeno time**, prema zahtjevu 1, da najmanje 5 tež.% komponente C, uzeto na cjelokupno poliuretansko vezivno sredstvo sadržano.
3. Poliuretansko vezivno sredstvo, prema zahtjevima 1 ili 2, **naznačeno time**, da je sadržaj lakohlapljivih, monomere nosećih izocijanatnih grupa manji od 1 tež.%, pri čemu sadržaj toluilendiizocijanata (TDI) iznosi manje od 0,1 tež.%.
4. Poliuretansko vezivno sredstvo, prema zahtjevima 1 do 3, **naznačeno time**, da se komponenta A proizvede najmanje dvostupanjskom reakcijom, kod koje
 - d) se u prvom stupnju proizvodnje iz jednog najmanje difunkcionalnog izocijanata i najmanje jedne poliolkomponente jedan poliuretan-prepolimer, pri čemu je odnos NCO/OH manji od 2, a u poliuretan-prepolimeru još postoje slobodne OH-grupe, i
 - e) u drugom stupnju se jedan daljnji najmanje difunkcionalni izocijanat pretvori s poliuretan-prepolimerom iz prvog stupnja, pri čemu izocijanatne grupe izocijanata dodanog u drugom stupnju imaju višu reaktivnost prema izocijanatima, nego li pretežni dio izocijanatnih grupa iz prvog stupnja u poliuretan-prepolimerima.
5. Poliuretansko vezivno sredstvo prema jednom od zahtjeva 1 do 3 **naznačeno time**, da je daljnji najmanje difunkcionalni izocijanat u molarnom višku, uzeto na slobodne OH – skupine komponente A, dodan.
6. Poliuretansko vezivno sredstvo prema jednom od zahtjeva 1 do 3, **naznačeno time**, da je komponenta A proizvedena jednom najmanje dvostupanjskom reakcijom, kod koje
 - f) se u prvom stupnju iz jednog najmanje difunkcionalnog izocijanata i najmanje jedne prve poliolkomponente proizvede jedan poliuretan-prepolimer, pri čemu odnos NCO/OH je manji od 2, a u poliuretan-prepolimeru postoje još slobodne grupe, i
 - g) da se u drugom stupnju jedan najmanje difunkcionalni izocijanat pretvori s jednom daljnjom poliolkomponentom s poliuretan-prepolimerom prvog stupnja, pri čemu izocijanatne grupe drugom stupnju dodani izocijanati imaju višu reaktivnost naprama s izocijanatima reaktivni spojevi, nego li najmanje pretežni udio u poliuretan-prepolimerima iz prvog stupnja postojećim izocijanatnim grupama.
7. Poliuretanska vezivna sredstva prema zahtjevu 6, **naznačena time**, da je daljnji najmanje difunkcionalni izocijanat u molarnom suvišku, uzeto na slobodne OH-grupe komponente A i daljnje poliolkomponente te, dodan
8. Poliuretanska vezivna sredstva prema jednom od zahtjeva 4 do 7, **naznačena time**, da u drugom stupnju odnos OH:NCO leži između 0,01 i 1 i osobito iznosi 0,2 do 0,6.
9. Poliuretansko vezivno sredstvo prema jednom od zahtjeva 4 do 8, **naznačeno time**, da u prvom stupnju odnos OH:NCO iznosi manje od 1, osobito 0,6 do 0,7.
10. Postupak za proizvodnju poliuretan-prepolimera koji nosi izocijanatne grupe, **naznačen time** da obuhvaća najmanje tri stupnja, kod kojih
 - h) se u prvom stupnju proizvede poliuretan-prepolimer iz jednog najmanje difunkcionalnog izocijanata i najmanje jedne poliolkomponente, i
 - i) u drugom stupnju dodaje jedan daljnji najmanje difunkcionalni izocijanat i daljnja poliolkomponenta i
 - j) u trećem stupnju doda jedan najmanje difunkcionalni izocijanat ili smjesa od dva ili više izocijanata prosječne funkcionalnosti od najmanje dva, pri čemu najmanje jedan izocijanat ima najmanje jedan atom dušika, koji nije sastavni dio neke NCO-grupe, pri čemu pretežni udio izocijanatnih grupa nakon zaključenja prvog stupnja ima manju reaktivnost naspram izocijanatima reaktivnih grupa, osobito OH-grupama, nego li izocijanatne grupe u drugom stupnju dodanog najmanje difunkcionalnog izocijanata.
11. Postupak prema zahtjevu 10, **naznačen time**, da u drugom stupnju odnos iznosi OH:NCO 0,2 do 0,6.
12. Postupak prema zahtjevima 10 ili 11, **naznačen time**, da je u prvom stupnju odnos OH:NCO manji od 1, a osobito 0,4 do 0,7.

13. Postupak prema jednom od zahtjeva 10 do 12, **naznačen time**, da se kao najmanje difunkcionalni izocijanat u prvom stupnju primjeni izoforondiizocijanat (IPDI), tetrametilsilendiizocijanat (TMXDI), hidrirani difenilmetandiizocijanat (MDIH12) ili tolulendiizocijanat (TDI).
14. Postupak prema jednom od zahtjeva 10 do 13, **naznačen time**, da se u drugom stupnju kao daljnji najmanje difunkcionalni izocijanat upotrijebi difenilmetandiizocijanat (MDI).
15. Postupak za proizvodnju nisko viskozne izocijanatne grupe nosećeg poliuretanskog vezivnog sredstva niskog sadržaja lako hlapljivih monomera noseće izocijanatne grupe, **naznačen time** da obuhvaća miješanje četiri komponente D, E, F i G, kod kojih se primjenjuje
- k) kao komponenta D jedan poliuretan-prepolimer koji nosi izocijanatne grupe, a koje se dobivaju pretvaranjem jedne poliolkomponente s jednim najmanje difunkcionalnim izocijanatom,
 - l) kao komponenta E jedan daljnji poliuretan-prepolimer koji nosi izocijanatne grupe, koje se dobivaju pretvaranjem jedne poliolkomponente s jednim daljnjim najmanje difunkcionalnim izocijanatom, čije izocijanatne grupe pokazuju višu reaktivnost naspram izocijanatima reaktivnih grupa nego li izocijanatne grupe komponente D,
 - m) kao komponenta F, jedan najmanje difunkcionalni izocijanat, koji nema nijedan atom dušika koji nije sastavni dio jedne NCO-grupe ili smjesa od dva ili više njih, i
 - n) kao komponenta G jedan daljnji najmanje difunkcionalni izocijanat ili smjesa od dva ili više izocijanata prosječne funkcionalnosti od najmanje dva, pri čemu najmanje jedan izocijanat pokazuje najmanje jedan atom dušika, koji nije sastavni dio neke NCO-grupe,
- pri čemu je količina komponente G tako odmjerena, da nakon završetka procesa miješanja i nakon završetka svih među komponentama D, E, F i G odvijajućih reakcija, postoje najmanje 5 tež.%, osobito najmanje 10 tež.%, uzeto na cjelokupno poliuretansko vezivno sredstvo, od komponente G u poliuretanskom vezivnom sredstvu.
16. Postupak prema jednom od zahtjeva 10 do 15, **naznačen time**, da poliuretansko vezivno sredstvo ima viskoznost manju od 5.000 mPas (mjereno s Brookfieldom RT DVII (Thermosell), vreteno 27, 20 okr/min, 50°C).
17. Primjena poliuretanskog vezivnog sredstva prema zahtjevima 1 do 9, ili izrađeno prema jednom postupku prema jednom od zahtjeva 10 do 16, **naznačeno time** da se kod proizvodnje ljepila, osobito jedno- ili dvokomponentnih ljepila, oslojavanja, osobito lakova, disperzivnih boja i smola za lijevanje, kao i oblikovanih tijela, kao i za oslojavanje i osobito lijepljenje predmeta posebno za lijepljenje folija i za proizvodnju materijala za vezanje folijom.
18. Ljepilo, koje sadrži dvije komponente H i I, **naznačeno time** da se primjenjuje
- o) poliuretansko vezivno sredstvo koje ima izocijanatne grupe prema zahtjevima 1 do 9 ili poliuretansko vezivno sredstvo s izocijanatnim grupama izrađenim prema zahtjevima 10 do 16, kao komponentu H i
 - p) spoj s najmanje dva nasuprot izocijanatnim grupama komponente H reakciono sposobne funkcionalne grupe molekularne težine od do 50.000 ili smjese od dva ili više takvih spojeva, kao komponentu I.
19. Ljepilo prema zahtjevu 18, **naznačeno time**, da se kao komponenta I koristi jedan najmanje dvije OH-grupe noseći polioli.
20. Ljepilo prema zahtjevu 18 ili 19, **naznačeno time**, da se komponenta I primijeni u takvim količinama, da odnos izocijanatnih grupa komponente H prema izocijanatnim grupama komponente H reakciono sposobnim grupama u komponenti I iznosi 5:1 do 1:1, osobito 2:1 do 1:1.
21. Ljepilo prema jednom od zahtjeva 18 do 20, **naznačeno time**, da ima viskoznost od 500 do 6.500 mPas (Brookfield RVTD, 40°C)

SAŽETAK

- Izum se odnosi na poliuretansko sredstvo za vezivanje, koje pokazuje minimalni sadržaj lakohlapljivog ostatka monomera, u značajnom ne tvori migrate i ima poboljšanu ljepljivost maziva. Postupak za njegovu izradu kao i ljepilo sadrže takvo poliuretansko vezivno sredstvo. Nadalje se izum odnosi na upotrebu niskoviskoznog, izocijanatne grupe (NCO-grupe) nosećeg poliuretanskog vezivnog sredstva kod proizvodnje ljepila, naročito jedno i dvokomponentnih ljepila npr. za lijepljenje trakastih materijala iz npr. papira, plastičnih (umjetnih) masa i/ili aluminija, oslojavanja, naročito lakova, disperzivnih boja i smola za lijevanje kao i tijela za oblikovanje.