



(51) МПК
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007123707/04, 28.11.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 28.11.2005

(30) Конвенционный приоритет:
 26.11.2004 DE 102004057292.5

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2009

(45) Опубликовано: 20.08.2010 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: DE 10215641 C1, 27.11.2003. EP 0107097 A1, 02.05.1984. DE 10150722 A1, 30.04.2003. WO 03060033 A1, 24.07.2003. RU 2002118323 A, 20.12.2003.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 26.06.2007

(86) Заявка РСТ:
 EP 2005/012688 (28.11.2005)

(87) Публикация РСТ:
 WO 2006/056472 (01.06.2006)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры", пат.пov. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

БЕККЕР-ВАЙМАНН Клаус (DE),
 ХЕН Вальтер (DE),
 ФАРЛЕНДЕР Михель (DE)

(73) Патентообладатель(и):

КЛЕБХЕМИ М.Г. БЕККЕР ГМБХ УНД КО.
 КГ (DE)

R U 2 3 9 7 1 8 0 C 2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАКТИВНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения реактивной полиуретановой композиции, а также к полученной данным способом реактивной полиуретановой композиции и к ее применению в качестве однокомпонентного реактивного клея или в качестве покрытия. Полиуретановую композицию получают в две стадии, причем первую или вторую стадии проводят при температуре в интервале от 80 до 140°C. На первой стадии получают свободный от мономера термопластичный полиуретан с реакционноспособными по отношению к

изоцианату группами. Осуществляют взаимодействие реакционноспособного по отношению к изоцианату полимера или смеси реакционноспособных по отношению к изоцианату полимеров с долей линейных молекул по меньшей мере 90 вес.% с полизоцианатом с молекулярным весом <500 при мольном дефиците изоцианатных групп полизоцианата относительно реакционноспособных по отношению к изоцианату концевых групп полимера или смеси полимеров. На второй стадии полученный термопластичный полиуретан подвергают взаимодействию с преполимером с низким

R U 2 3 9 7 1 8 0 C 2

содержанием мономера и с концевыми изоцианатными группами. Мольное отношение реакционноспособных по отношению к изоцианату концевых групп термопластичного полиуретана к изоцианатным группам преполимера составляет от 1:1,1 до 1:5. Полученные реактивные полиуретановые композиции имеют низкое остаточное

содержание дизоцианатных мономеров, которые не нужно специально маркировать, а также имеют более высокую начальную прочность, что способствует эффективному применению их в качестве однокомпонентных плавящих клеев или покрытий. 3 н. и 18 з.п.ф-лы, 1 табл.

R U 2 3 9 7 1 8 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) RU (11) 2 397 180 (13) C2

(51) Int. Cl.
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2007123707/04, 28.11.2005

(24) Effective date for property rights:
28.11.2005

(30) Priority:
26.11.2004 DE 102004057292.5

(43) Application published: 10.01.2009

(45) Date of publication: 20.08.2010 Bull. 23

(85) Commencement of national phase: 26.06.2007

(86) PCT application:
EP 2005/012688 (28.11.2005)

(87) PCT publication:
WO 2006/056472 (01.06.2006)

Mail address:
129090, Moskva, ul.B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

BEKKER-VAJMANN Klaus (DE),
KhEN Val'ter (DE),
FARLENDER Mikhel' (DE)

(73) Proprietor(s):

KLEBKhEMI M.G. BEKKER GMBKh UND KO.
KG (DE)

R U 2 3 9 7 1 8 0 C 2

(54) METHOD OF PREPARING REACTIVE POLYURETHANE COMPOSITIONS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method of preparing a reactive polyurethane composition, as well as a reactive polyurethane composition prepared using the said method, and to use of the said composition as a single-component reactive adhesive or as a coating. The polyurethane composition is obtained in two steps, where the first and/or second step takes place at temperature between 80 and 140 °C. Monomer-free thermoplastic polyurethane containing groups which are reactive towards isocyanate is obtained at the first step. A polymer or a mixture of polymers containing at least 90 wt % linear molecules, both reactive towards isocyanate, reacts with polyisocyanate with molecular weight <500 in molar deficiency of isocyanate groups

in polyisocyanate relative terminal groups of a polymer or mixture of polymers which are reactive towards isocyanate. At the second step, the obtained thermoplastic polyurethane reacts with a prepolymer with low monomer content and with terminal isocyanate groups. Molar ratio of thermoplastic polyurethane terminal groups which are reactive towards isocyanate to prepolymer isocyanate groups ranges from 1:1.1 to 1:5.

EFFECT: obtained reactive polyurethane compositions have low residual content of diisocyanate monomers which may not be specially labelled, and also have high initial strength which facilitates their efficient use as single-component hot melt adhesives or coatings.

21 cl, 4 ex, 1 tbl

Изобретение относится к способу получения реактивной полиуретановой композиции, к реактивной полиуретановой композиции, получаемой этим способом, и к ее применению.

5 Реактивные полиуретановые композиции, которые отверждаются влагой воздуха, применяются во всех новых областях, в частности в области клеев и покрытий. В частности, реактивные плавкие клеи на полиуретановой основе обнаруживают при этом отличный комплекс свойств. При температуре нанесения они являются в основном низковязкими жидкостями и при охлаждении быстро твердеют физически, 10 благодаря чему можно достичнуть очень высокой начальной прочности и тем самым также высоких скоростей нанесения.

15 В этом случае вместе с физическим отверждением начинается химическая сшивка через изоцианатные группы, которые способствуют конечной прочности реактивных полиуретановых клеев. Однако помимо выдающегося комплекса свойств реактивные однокомпонентные полиуретановые композиции имеют недостатки с точки зрения гигиены труда, так как отходы содержат мономерные изоцианаты. Они являются опасными веществами, и поэтому полиуретановые 20 композиции при содержании указанных мономеров >0,1 вес.% в расчете на полный вес композиции характеризуются как опасное вещество.

Поэтому было разработано много способов, чтобы создать полиуретановые композиции с низким остаточным содержанием диизоцианатных мономеров, которые не нужно специально маркировать.

25 В документе DE-A 10225982 описан способ получения полиуретановой композиции с низкой долей диизоцианатных мономеров путем взаимодействия по меньшей мере реакционноспособного по отношению к изоцианату полимера с по меньшей мере одним преполимером с концевыми изоцианатными группами, находящимися в избытке по отношению к реакционноспособному по отношению к изоцианату полимеру, который по существу свободен от диизоцианатных мономеров. Полученная полиуретановая композиция содержит менее 0,1 вес.% диизоцианатного мономера и тем самым не должна особо маркироваться производителем. Однако имеющиеся в продаже преполимеры, свободные от мономеров, имеют, как правило, содержание реактивных изоцианатных групп 30 35 ниже 10 вес.% в расчете на полный вес преполимера. Поэтому для получения влагоотверждаемых плавящихся клеев нужны большие количества этих преполимеров. Однако, поскольку преполимеры при комнатной температуре являются жидкими, получаемые из них плавкие клеи имеют более низкую начальную прочность, чем варианты, которые не обеднены мономерами.

40 В других способах получения реактивных полиуретановых композиций с низким содержанием мономеров используется разная реактивность изоцианатных групп несимметричных диизоцианатов, в частности 2,4'-дифенилметандиизоцианата. При этом используется то, что находящаяся в пара-положении изоцианатная группа по стерическим причинам заметно быстрее реагирует с гидрокси-группами, чем находящаяся в орто-положении изоцианатная группа. Подобные продукты описаны, например, в DE-A 10150722. Продукты получают взаимодействием 2,4'-дифенилметандиизоцианата с по меньшей мере одним сложным полиэфирполиолом 45 и/или полиалкилендиолом с молекулярным весом менее 1000 и/или с кристаллическим, частично кристаллическим или стекловидным аморфным простым полиэфирполиолом, и они имеют остаточное содержание мономерного диизоцианата менее 0,5, предпочтительно менее 0,25 вес.%, а также высокую 50

стабильность расплава и низкую вязкость. Однако этот способ не может надежно обеспечить еще меньшее остаточное содержание мономерного дизоцианата, <0,1 вес.%, какое требуется, чтобы производителю не нужно было особо маркировать продукт. Кроме того, полученные полиуретановые композиции при использовании в качестве плавящихся клеев имеют недостатком плохую смачиваемость склеиваемой основы.

В способе по документу DE-C 10215641 на первой стадии процесса по меньшей мере один активный к изоцианату полимер подвергают взаимодействию с по меньшей мере одним дизоцианатным мономером и затем на второй стадии процесса продукты превращения с первой стадии процесса смешивают с преполимером с концевыми изоцианатными группами. Полученные полимерные композиции имеют лучшую смачиваемость, а также меньшее остаточное содержание мономерного дизоцианата. Однако и в этом способе не гарантируется надежно, что полученные таким образом реактивные полиуретановые композиции будут иметь остаточное содержание мономеров <0,1 вес.% от всей композиции.

В противоположность этому задачей настоящего изобретения является создание способа получения реактивных полиуретановых композиций, которые не нужно маркировать особо и которые целенаправленно имеют свойства для применения в качестве однокомпонентных плавящихся клеев или покрытий, в частности более высокую начальную прочность в сравнении с плавящимися kleями без пониженного содержания мономеров.

Решение состоит в способе получения реактивной полиуретановой композиции, которая отличается тем, что

- на первой стадии процесса из активного к изоцианату полимера или смеси реакционноспособных по отношению к изоцианату полимеров с долей линейных молекул по меньшей мере 90 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 95 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 99 вес.%, путем взаимодействия с полизоцианатом с молекулярным весом <500 при молярном дефиците изоцианатных групп полизоцианата относительно реакционноспособных по отношению к изоцианату концевых групп полимера или смеси полимеров получают свободный от мономеров термопластичный полиуретан с активными к изоцианату концевыми группами, который

- на второй стадии процесса подвергают взаимодействию преполимером с низким содержанием мономера и с изоцианатными концевыми группами при мольном отношении реакционноспособных по отношению к изоцианату концевых групп термопластичного полиуретана к изоцианатным группам преполимера от 1:1,1 до 1:5 с получением реактивной полиуретановой композиции.

На первой стадии процесса используют активный к изоцианату полимер или смесь реакционноспособных по отношению к изоцианату полимеров с долей линейных молекул по меньшей мере 90 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 95 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 99 вес.%. При этом концевыми группами полимера или образующих смесь полимеров могут предпочтительно быть гидроксильные группы, аминогруппы, карбокси-группы, группы ангидрида карбоновой кислоты и/или меркапто-группы.

Предпочтительными активными к изоцианату полимерами являются преимущественно линейные, а также разветвленные сложные полиэфиры, в частности би-, а также трифункциональные полиэтилен- и полипропиленгликоли, политетрагидроураны, а также полиамиды и их смеси. При этом могут также

применяться соответствующие сополимеры, в частности блок-сополимеры.

Особенно предпочтительны сложные полиэфирполиолы, которые могут быть жидкими, аморфными стеклообразными или кристаллическими и которые имеют молекулярный вес от 400 до 25000 г/моль, в частности от 1000 до 10000 г/моль, особенно предпочтительно от 2000 до 6000 г/моль. Такие особенно подходящие полиэфирполиолы можно приобрести как товарные продукты, например, под наименованием Dynacoll® от Degussa AG. Другими подходящими полиэфирполиолами являются поликапролактонполиэфир, поликарбонатполиэфир, а также сложные полиэфирполиолы на основе жирных кислот.

Другими предпочтительными активными к изоцианату полимерами являются преимущественно линейные или слегка разветвленные полиалкиленоксиды, в частности полиэтиленоксиды, полипропиленоксиды или политетрагидрофураны (полиокситетраметиленоксиды) со среднечисленным молекулярным весом от 250 до 12000 г/моль, предпочтительно со среднечисленным молекулярным весом от 500 до 4000 г/моль.

Заявители обнаружили, что существенно, чтобы на первой стадии процесса полиизоцианат использовался при мольном дефиците его изоцианатных групп к активным к изоцианату концевым группам полимера. Предпочтительно, отношение реакционноспособных по отношению к изоцианату концевых групп полимера или смеси полимеров к изоцианатным группам полиизоцианата лежит в интервале от 1,1: 1 до 5:1. Особенно предпочтительно указанное мольное отношение заметно больше 1, в частности находится в диапазоне от 2:1 до 3:1.

Активный к изоцианату полимер, который может также быть смесью, на первой стадии процесса подвергается взаимодействию с полиизоцианатом с молекулярным весом <500.

Полиизоцианат предпочтительно является одним веществом или смесью веществ, выбранных из ароматических, алифатических или циклоалифатических полиизоцианатов с функциональностью по изоцианату от 1 до 3, предпочтительно от 1,8 до 2,2, особенно предпочтительно с функциональностью по изоцианату, равной 2.

Особенно предпочтительно полиизоцианат с молекулярной массой <500 является одним веществом или смесью веществ из следующего списка: дизоцианатодифенилметаны (MDIs), в частности 4,4'-дизоцианатодифенилметан и 2,4'-дизоцианатодифенилметан, а также смеси различных дизоцианатодифенилметанов; гидрированный 4,4'-MDI (бис-4-изоцианатоциклогексил)метан и гидрированный 2,4'-MDI, тетраметилксилилендиизоцианат (TMXDI); ксилилендиизоцианат (XDI); 1,5-дизоцианатонафталин (NDI); дизоцианаттолуол (TDI), в частности 2,4-дизоцианатотолуол, а также TDI-уретдион, в частности димер 1-метил-2,4-фенилен-дизоцианата (TDI-U) и TDI-мочевины; 1-изоцианато-3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексан (IPDI) и его изомеры и производные, в частности димеры, тримеры и полимеры, а также IPDI-изоцианурат (IPDI-T); 3,3'-диметилбифенил-4,4'-дизоцианат (TODI); 3,3'-дизоцианато-4,4'-диметил-N,N'-дифенилмочевина (TDIH); гексаметилен-1,6-дизоцианат (HDI). Особенно предпочтителен полиизоцианат 2,4'-дифенилметандизоцианат (2,4'-MDI) с максимальной долей суммы 2,2'- и 4,4'-изомеров 2,5 вес.% в расчете на полный вес полиизоцианата.

На первой стадии процесса в качестве промежуточного продукта получают свободный от мономера термопластичный полиуретан с активными к изоцианату

группами, который можно также назвать преполимером со свободными активными к изоцианату группами.

Полученный на первой стадии процесса термопластичный полиуретан на второй стадии процесса подвергают взаимодействию с преполимером с избытком концевых изоцианатных групп, т.е. при мольном отношении реакционноспособных по отношению концевых групп термопластичного полиуретана к изоцианатным группам преполимера от 1:1,1 до 1,5, с получением конечного продукта - активной к изоцианату полиуретановой композиции.

При этом избыток изоцианата должен выбираться так, чтобы получающаяся в результате реактивная полиуретановая композиция имела содержание изоцианата по меньшей мере 0,5%, предпочтительно по меньшей мере 1 вес.% от всей композиции. Однако мольное отношение изоцианатных групп к активным к изоцианату группам не может повышаться произвольно, так как иначе начальная прочность реактивной полиуретановой композиции будет слишком низкой. На практике особенно оправдало себя отношение от 2 до 3.

Изобретение не ограничено в отношении подходящих преполимеров с концевыми изоцианатными группами, но предпочтительно они обеднены мономерами, т.е. остаточное содержание мономеров не превышает 0,5 вес.%, предпочтительно меньше 0,3 вес.%, особенно предпочтительно меньше 0,1 вес.%. Подходят, в частности, продукты реакции простых полиэфиров, предпочтительно полипропиленгликолей, с полизоцианатами, в частности дизоцианатодифенилметанами, дизоцианатотолуолами, дизоцианатогексаном и/или изоцианато-3-изоцианатометил-3,5,5-триметил-циклогексаном (IPDI).

Такие обедненные мономером преполимеры с концевыми изоцианатными группами получают взаимодействием полиэфирполиолов с избытком полизоцианатов. После превращения все еще имеющийся мономерный изоцианат удаляют с помощью пленочного выпарного аппарата. Эти преполимеры с низким содержанием мономера производятся серийно и продаются, например, Dow Chemicals под названием Vorastar®.

Реакция на стадии процесса 1 и/или 2 проводится предпочтительно при температуре в диапазоне от 80 до 140°C, в частности от 100 до 120°C.

В предпочтительном способе для получения термопластичного полиуретана на первой стадии процесса из активного к изоцианату полимера или смеси реакционноспособных по отношению к изоцианату полимеров в вакууме при 120°C удаляют воду. Затем его подвергают взаимодействию с полизоцианатом при температуре от 80 до 140°C, предпочтительно от 100 до 120°C.

Полученный так термопластичный полиуретан можно выделить в этой форме и позднее на второй стадии процесса подвергать взаимодействию с другими полизоцианатными компонентами, в частности преполимером, из которого удален мономер.

Однако предпочтительно проводить вторую стадию процесса непосредственно за первой стадией в том же самом реакторе. Для этого к полученному на первой стадии процесса термопластичному полиуретану добавляют преполимер с низким содержанием мономера и проводят реакцию при температуре от 80 до 140°C, предпочтительно от 100 до 120°C.

Затем полученную так реактивную полиуретановую композицию предпочтительно расфасовывают в непроницаемую для водяных паров тару.

Объектом изобретения является также реактивная полиуретановая композиция,

которая может быть получена вышеописанным способом.

В частности, реактивная полиуретановая композиция может содержать также нереакционноспособные полимеры, усиливающие клейкость смолы, воски, пластификаторы, наполнители, присадки, ускорители, промоторы адгезии, пигменты, катализаторы, стабилизаторы и/или растворители.

Нереакционноспособные полимеры предпочтительно могут быть полиолефинами, полиакрилатами и полимерами на основе этилена и винилацетата с содержанием винилацетата от 0 до 80 вес.% или полиакрилатами, а также их смесями.

Нереакционноспособные компоненты добавляют предпочтительно до начала получения реактивной полиуретановой композиции, но они могут также добавляться после второй стадии процесса.

Реактивные полиуретановые композиции согласно изобретению подходят, в частности, для применения в качестве однокомпонентного реактивного клея или покрытия.

Далее изобретение будет более подробно пояснено на примерах реализации.

Исходя каждый раз из одной и той же смеси сложных полиэфирполиолов получали реактивные полиуретановые композиции с содержанием изоцианата всегда примерно 1,4%, которые могут применяться как однокомпонентные реактивные клеи.

Полиэфирполиоловую смесь получали каждый раз следующим образом:

25 весовых частей полиэфирполиола Dynacoll® 7130 фирмы Degussa AG, 25 весовых частей полиэфирполиола Dynacoll® 7250 фирмы Degussa AG, 25 весовых частей полиэфирполиола Dynacoll® 7380 фирмы Degussa AG и 0,2 весовых частей аминового ускорителя Jeffcat® DMDLS фирмы Huntsmann предварительно перемешивали лопастной мешалкой в стеклянном сосуде и в течение 60 минут удаляли воду при 130°C.

Сравнительный пример 1

В первом сравнительном примере исходя из вышеуказанной смеси полиэфирполиолов получали полиуретановый термоплавкий клей, не отличающийся пониженной долей мономера, тем, что к указанной смеси полиэфирполиолов добавляли 12,5 частей 4,4'-MDI (Desmodur® 44 M фирмы Bayer AG), то есть изоцианат при мольном избытке NCO-групп относительно OH-групп полиэфирполиоловой смеси, и перемешивали 1 час при 120°C.

Сравнительный пример 2

Исходя из той же полиэфирполиоловой смеси обедненный мономером термоплавкий полиуретановый клей согласно уровню техники получали тем, что добавляли 59 частей демономеризованного преполимера на основе TDI (Vorastar® LM1002 фирмы Dow Chemicals), содержащего NCO-группы в мольном избытке относительно OH-групп смеси полиэфирполиолов, и перемешивали один час при 120°C.

Пример 1

Исходя из той же полиэфирполиоловой смеси обедненный мономером термоплавкий полиуретановый клей согласно изобретению получали тем, что сначала на первой стадии процесса путем добавления 3 весовых частей 2,4'-MDI Lupranat® MCI и перемешивания в течение одного часа при 120°C, образовывали свободный от мономера термопластичный полиуретан с активными к изоцианату группами. Этот термопластичный полиуретан с низким содержанием мономера на второй стадии процесса подвергали взаимодействию с 44 весовыми частями

демономеризованного преполимера на основе TDI Vorastar® LM1002 фирмы Dow Chemicals, в течение одного часа при 120°C.

Пример 2

Исходя из той же полиэфирполиоловой смеси следующий термоплавкий полиуретановый клей по изобретению с пониженным содержанием мономера был получен тем, что на первой стадии процесса добавляли свободный от мономера термопластичный полиуретан с активными к изоцианату группами и 3 весовые части 4,1'-MDI Desmodur® 44 M фирмы Bayer AG и перемешивали один час при 120°C. На второй стадии процесса подвергают взаимодействию с 44 весовыми частями демономеризованного преполимера на основе TDI Vorastar® LM1002 фирмы Dow Chemicals в течение часа при 120°C.

Термоплавкие полиуретановые клеи, полученные по сравнительным примерам 1 и 2 и примерам 1 и 2, наполняли в водонепроницаемую тару и каждый раз определяли вязкость, начальную прочность и остаточное содержание мономера.

Вязкость расплава определяли по калиброванному вискозиметру HB DV2 фирмы Brookfield со шпинделем 27 и скоростью вращения 10 об/мин.

Определение прочности проводилось по опыту растяжения-сдвига согласно стандарту DIN 53283. Для этого образцы для испытаний из бруса размерами 100 мм × 20 мм × 2 мм склеивались внахлест (площадь склеивания 20 мм × 20 мм) и испытывались через указанные в нижеследующей таблице промежутки времени посредством калиброванной машины для испытания на разрыв фирмы Frank. Указанные измеренные величины в каждом случае являются средними по пяти измерениям.

Содержание остаточного мономера определялось путем анализа проб с помощью ВЭЖХ (УФ-детектирование).

Указанное в следующей таблице содержание NCO в плавящихся kleях определено расчетным путем.

Таблица				
	Сравнительный пример 1	Сравнительный пример 2	Пример 1 (по изобр.)	Пример 2 (по изобр.)
Вязкость [мПа·с]				
120°C	15400	39200	20800	48000
140°C	9600	20800	13600	25000
Доля NCO [%]	1,43	1,39	1,37	1,35
Прочность [Н/см ²]				
30 сек	34	3	15	14
1 мин	51	9	18	16
5 мин	124	19	31	28
Остаточное содержание мономера	1,11	<0,1	<0,1	<0,1

Результаты измерений, представленные в таблице, показывают, что способом согласно изобретению можно получить термоплавкий клей с пониженным содержанием мономера, который имеет лучшую начальную прочность по сравнению с известными термоплавкими kleями с низким содержанием мономера (сравнительный пример 2) и меньший спад начальной прочности по сравнению с известными термоплавкими kleями, не обедненными мономером (сравнительный пример 1).

Формула изобретения

1. Способ получения реактивной полиуретановой композиции, отличающейся тем,

что

на первой стадии процесса из реакционноспособного по отношению к изоцианату полимера или смеси реакционноспособных по отношению к изоцианату полимеров с долей линейных молекул по меньшей мере 90 вес.% путем взаимодействия с 5 полиизоцианатом с молекулярным весом <500 при мольном дефиците изоцианатных групп полиизоцианата относительно реакционноспособных по отношению к изоцианату концевых групп полимера или смеси полимеров получают свободный от 10 мономера термопластичный полиуретан с реакционноспособными по отношению к изоцианату группами, который

на второй стадии процесса подвергают взаимодействию с преполимером с низким содержанием мономера и с концевыми изоцианатными группами при мольном 15 отношении реакционноспособных по отношению к изоцианату концевых групп термопластичного полиуретана к изоцианатным группам преполимера от 1:1,1 до 1: 5 с получением реакционноспособной по отношению к изоцианату полиуретановой композиции, причем первую и/или вторую стадии процесса проводят при температуре в интервале от 80 до 140°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что

на первой стадии процесса используют реакционноспособный по отношению к изоцианату полимер или смесь реакционноспособных по отношению к изоцианату полимеров с долей линейных молекул по меньшей мере 95 вес.%.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что

на первой стадии процесса используют реакционноспособный по отношению к изоцианату полимер или смесь реакционноспособных по отношению к изоцианату полимеров с долей линейных молекул по меньшей мере 99 вес.%.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что мольное отношение 30 реакционноспособных по отношению к изоцианату концевых групп полимера или смеси полимеров к изоцианатным группам полиизоцианата составляет от 1,1:1 до 5:1.

5. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что на первой стадии процесса мольное отношение реакционноспособных по отношению к изоцианату концевых групп процесса мольное отношение реакционноспособных по отношению к изоцианату концевых групп полимера или смеси полимеров к изоцианатным группам 35 полиизоцианата и/или тем, что на второй стадии процесса мольное отношение изоцианатных групп преполимера к активным к изоцианату концевым группам термопластичного полиуретана лежит в интервале от 2:1 до 3:1.

6. Способ по одному из пп. 1-3, отличающийся тем, что концевые группы 40 преимущественно линейного полимера являются гидроксильными группами, аминогруппами, карбоксильными группами, группами ангидрида карбоновых кислот и/или меркапто-группами.

7. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что реакционноспособный по 45 отношению к изоцианату полимер или смесь реакционноспособных по отношению к изоцианату полимеров является одним или несколькими веществами, выбранными из следующего списка:

сложный полиэфир, би- или трифункциональные полиэтилен- или полипропиленгликоли, политетрагидрофураны и полиамиды, а также их 50 сополимеры и блок-сополимеры.

8. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что в качестве реакционноспособных по отношению к изоцианату полимеров используются сложные полиэфирполиолы со среднечисленным молекулярным весом от 400

до 25000 г/моль, и/или полиалкиленоксида со среднечисленным молекулярным весом от 250 до 12000 г/моль.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что в качестве реакционноспособных по отношению к изоцианату полимеров используются сложные полиэфирполиолы со среднечисленным молекулярным весом от 1000 до 10000 г/моль, и/или полиалкиленоксида со среднечисленным молекулярным весом от 500 до 4000 г/моль.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что в качестве реакционноспособных по отношению к изоцианату полимеров используются сложные полиэфирполиолы со среднечисленным молекулярным весом от 2000 до 6000 г/моль.

11. Способ по одному из пп.1-3, 9 или 10, отличающийся тем, что полиизоцианат с молекулярным весом <500 является одним веществом или смесью веществ, выбранных из ароматических, алифатических или циклоалифатических полиизоцианатов с функциональностью по изоцианату от 1 до 3.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что полиизоцианат с молекулярным весом <500 является одним веществом или смесью веществ, выбранных из ароматических, алифатических или циклоалифатических полиизоцианатов с функциональностью по изоцианату от 1,8 до 2,2.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что полиизоцианат с молекулярным весом <500 является одним веществом или смесью веществ, выбранных из ароматических, алифатических или циклоалифатических полиизоцианатов с функциональностью по изоцианату, равной 2.

14. Способ по п.12 или 13, отличающийся тем, что полиизоцианат с молекулярной массой <500 выбран из группы диизоцианатодифенилметанов (MDI), а также смесей различных диизоцианатодифенилметанов; тетраметилксилилендиизоцианата (TMXDI); ксилилендиизоцианата (XDI); 1,5-диизоцианатонафтилина (NDI); диизоцианатотолуолов (TDI), и 1-изоцианато-3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексана (IPDI) и их изомеров и производных; 3,3'-диметилбифенил-4,4'-диизоцианата (TODI); 3,3'-диизоцианато-4,4'-диметил-N,N'-дифенилмочевины (TDI_H); гексаметилен-1,6-диизоцианата (HDI).

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что полиизоцианат с молекулярной массой <500 выбран из группы 4,4'-диизоцианатодифенилметана и 2,4'-диизоцианатодифенилметана, а также смесей различных диизоцианатодифенилметанов; гидрированного 4,4'-MDI(бис-4-изоцианатоциклогексил)метана и гидрированного 2,4'-MDI, 2,4-диизоцианатотолуола, а также TDI-утдиона и TDI-мочевины; и их димеров, тримеров и полимеров IPDI, а также IPDI-изоцианурата (IPDI-T).

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что полиизоцианат является 2,4'-диизоцианатодифенилметаном (MDI) с максимальной долей суммы 2,2'-диизоцианатодифенилметана (MDI) и 4,4'-диизоцианатодифенилметана (MDI) 2,5 вес.%, в расчете на полный вес полиизоцианата.

17. Способ по одному из пп.1-3, 9 и 10, 12 и 13, 15 или 16, отличающийся тем, что имеющий пониженное содержание мономеров преполимер с концевыми изоцианатными группами для применения на второй стадии процесса является одним или несколькими веществами, выбранными из продуктов взаимодействия простых полиэфиров, в частности полипропиленгликолов с полиизоцианатами.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что изоцианатами являются, в частности, диизоцианатодифенилметан (MDI), диизоцианатотолуол (TDI), диизоцианатогексан (HDI) и/или изоцианато-3-изоцианатометил-3,5,5-

т trimetilcyclogeksan (IPDI).

19. Способ по п.1, отличающийся тем, что первая и/или вторая стадии процесса проводятся при температуре в интервале от 100 до 120°C.

5 20. Реактивная полиуретановая композиция для использования в качестве клеев или покрытий, получаемая способом по одному из пп.1-10.

21. Применение реактивной полиуретановой композиции по п.20 в качестве однокомпонентного реактивного клея или в качестве покрытия.

10

15

20

25

30

35

40

45

50