



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 018 048 A1** 2005.11.10

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 018 048.2**

(22) Anmeldetag: **08.04.2004**

(43) Offenlegungstag: **10.11.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08G 18/10**  
**C09J 175/08**

(71) Anmelder:  
**Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:  
**Eichelmann, Holger, Dr., 40225 Düsseldorf, DE;**  
**Kinzelmann, Hans-Georg, Dr., 50259 Pulheim, DE;**  
**Wortmann, Marion, 40589 Düsseldorf, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**DE 102 59 248 A1**

**DE 102 29 519 A1**

**DE 101 50 722 A1**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanat-Gruppen offenbart, bei dem man Polyisocyanate mit Polyolen umsetzt, wobei man

(I) in einer ersten Synthese-Stufe eine Komponente (A) herstellt, indem man

a) als Polyisocyanat (X) mindestens ein unsymmetrisches Polyisocyanat, bevorzugt aus der Gruppe: Toluylendiisocyanat (TDI) mit einem Gehalt  $\geq 99$  Gew.-% 2,4-TDI, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Anteil an 2,4'-Isomeren von mindestens 95 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 97 Gew.-%, einsetzt,

b) als Polyol mindestens ein Polyol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 60 bis 3000 g/mol einsetzt,

c) das Verhältnis Hydroxyl-Gruppen zu Isocyanat-Gruppen  $< 1$ , bevorzugt im Bereich zwischen 0,4 : 1 bis 0,8 : 1, insbesondere bevorzugt im Bereich zwischen 0,45 : 1 bis 0,6 : 1 einstellt,

d) gegebenenfalls einen Katalysator zusetzt, und nach Umsetzung aller Hydroxyl-Gruppen

(II) in einer zweiten Synthese-Stufe ein weiteres Polyol der Komponente (A) hinzufügt, wobei man das Reaktionsverhältnis der Hydroxyl-Gruppen des weiteren Polyols zu Isocyanat-Gruppen von Komponente A im Bereich von 1,1 : 1 bis 2,0 : 1, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1,8 : 1 und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1,45 : 1 bis 1,75 : 1, einstellt.

Derartig hergestellte Polyurethan-Prepolymere eignen sich zur Herstellung von ein- und zweikomponentigen Kleb- und Dichtstoffen, insbesondere Kaschierklebstoffen. Die erfindungsgemäß hergestellten ...

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanat-Gruppen durch stufenweise Reaktion von Polyisocyanaten mit Polyolen, sowie deren Verwendung.

### Stand der Technik

**[0002]** Polyurethan-Prepolymere mit endständigen Isocyanat-Gruppen, die durch stufenweise Reaktion von Polyisocyanaten mit Polyolen hergestellt werden, sind bekannt. Sie können mit geeigneten Härtern – meist polyfunktionellen Alkoholen – zu höhermolekularen Polymeren umgesetzt werden. Polyurethan-Prepolymere haben auf vielen Anwendungsgebieten Bedeutung erlangt, so bei Dichtungsmassen, Lacken und Klebstoffen.

**[0003]** Die EP 0150444 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen aus Diisocyanaten unterschiedlicher Reaktivität und multifunktionellen Alkoholen, wobei man in einem ersten Reaktionsschritt die Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität mit multifunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH:NCO zwischen 4 und 0,55 umsetzt und nach Abreaktion praktisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des Isocyanats aus Reaktionsschritt 1 reaktiveres Diisocyanat äquimolar oder im Überschuss, bezogen auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt.

**[0004]** Die EP 0118065 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Präpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen aus mono- und dicyclischen Diisocyanaten, wobei man in einer ersten Stufe ein monocyclisches Diisocyanat mit einem multifunktionellen Alkohol im Verhältnis OH-Gruppen : NCO-Gruppen kleiner 1 umsetzt und in dem so entstandenen Präpolymeren ein dicyclisches Diisocyanat mit multifunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH-Gruppen : NCO-Gruppen kleiner 1 zur Reaktion bringt. Das Verhältnis OH-Gruppen : NCO-Gruppen liegt bei der ersten Umsetzung insbesondere zwischen 0,4 und 0,8.

**[0005]** Die WO 98/29466 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines monomerenarmen PU-Prepolymeren mit freien NCO-Gruppen, wobei man in einem ersten Reaktionsschritt ein Diisocyanat mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität (unsymmetrisches Diisocyanat) mit multifunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH:NCO zwischen 4 und 0,55 umsetzt und nach Abreaktion praktisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des Isocyanats aus Reaktionsschritt 1 ein reaktiveres Diisocyanat (symmetrisches Diisocyanat) im Unterschuss, bezogen auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt.

**[0006]** Die WO 99/24486 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels, umfassend mindestens zwei Stufen, bei dem in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymeres hergestellt wird und in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat oder ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente, in Gegenwart des Polyurethan-Präpolymeren umgesetzt wird, wobei der überwiegende Anteil der nach Abschluss der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, insbesondere gegenüber OH-Gruppen, aufweist als die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten mindestens difunktionellen Isocyanats und in der zweiten Stufe das Verhältnis OH:NCO 0,2 bis 0,6 beträgt. In der ersten Stufe beträgt das Verhältnis OH:NCO weniger als 1, insbesondere 0,4 bis 0,7.

**[0007]** Die aus dem Stand der Technik bekannten Polyurethan-Prepolymeren weisen teilweise bereits einen Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-% an monomeren, leichtflüchtigen Diisocyanaten, insbesondere freiem TDI, auf und ersparen dem Anwender die Einrichtung kostspieliger Absaugvorrichtungen zur Reinhaltung der Luft. Der Gehalt an 4,4'-MDI liegt aber in der Regel deutlich über 0,1 Gew.-%. Derartige Systeme fallen unter die Gefahrstoffverordnung und sind entsprechend zu kennzeichnen. Mit der Kennzeichnungspflicht sind spezielle Maßnahmen zur Verpackung und dem Transport verbunden.

**[0008]** Auch sind einige der bekannten Polyurethan-Prepolymeren nicht vollständig migrationsfrei. Unter dem Begriff der Migration wird die Wanderung von niedermolekularen Verbindungen aus den Polyurethan-Prepolymeren oder den Polyurethan-Prepolymer basierenden Systemen in die Umgebung verstanden. Als Hauptverursacher für die Migration werden primär die monomeren, in der Regel weniger flüchtigen Diisocyanate angesehen. Die Migration derartiger monomere Diisocyanate kann zu Produktionsstörungen führen, beispielsweise zu einer reduzierten Siegelnahtfestigkeit in Laminaten. Darüber hinaus kann von migrationsfähigen Verbindungen

dungen oder deren Abbauprodukten eine gesundheitliche Gefährdung ausgehen, so dass insbesondere bei Produkten, die dem Kontakt mit Lebensmitteln ausgesetzt sind, erhöhte Lagerzeiten und verstärkte Kontrollen bis zur Migratfreiheit notwendig sind.

**[0009]** Desweiteren sind die bekannten Polyurethan-Prepolymeren oft hochviskos, was unter Umständen zu Verarbeitungsschwierigkeiten, insbesondere bei der lösemittelfreien Folienkaschierung, führen kann.

#### Aufgabenstellung

**[0010]** Es besteht in der Industrie daher nach wie vor der Wunsch nach Polyurethan-Prepolymeren, die möglichst keine freien TDI- und/oder MDI-Monomeren aufweisen und die Bereitstellung von Klebstoffen mit einer möglichst geringen Verarbeitungsviskosität ermöglichen. Sie sollen möglichst keine flüchtigen oder migrationsfähige Stoffe in die Umgebung freisetzen bzw. enthalten. Aufwendige und kostenintensive Reinigungsschritte zur Erzielung der Monomerenfreiheit sollten nach Möglichkeit vermieden werden. Weiterhin besteht an solche Polyurethane die Anforderung, dass sie direkt nach dem Auftrag auf mindestens eines der zu verbindenden Materialien nach deren Zusammenfügen über eine ausreichend gute Anfangshaftung verfügen, die ein Auftrennen des Verbundmaterials in seine ursprünglichen Bestandteile verhindert bzw. eine Verschiebung der verklebten Materialien gegeneinander möglichst verhindert. Darüber hinaus soll eine solche Verklebung jedoch auch über ein ausreichendes Maß an Flexibilität verfügen, um die verschiedenen Zug- und Dehnbelastungen, denen das noch im Verarbeitungsstadium befindliche Verbundmaterial in der Regel ausgesetzt ist, ohne Schaden für die Klebeverbindung und ohne Schaden für das verklebte Material zu überstehen.

**[0011]** Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen.

**[0012]** Sie besteht im wesentlichen in einem Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanat-Gruppen, bei dem man Polyisocyanate mit Polyolen umsetzt, wobei man

(I) in einer ersten Synthese-Stufe eine Komponente (A) herstellt, indem man

a) als Polyisocyanat (X) mindestens ein unsymmetrisches Polyisocyanat, bevorzugt aus der Gruppe: Toluylendiisocyanat (TDI) mit einem Gehalt  $\geq 99$  Gew.-% 2,4-TDI, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) mit einem Anteil an 2,4'-Isomeren von mindestens 95 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 97,5 Gew.-% einsetzt, b) als Polyol mindestens ein Polyol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 60 bis 3000 g/mol einsetzt,

c) das Verhältnis Hydroxyl-Gruppen zu Isocyanat-Gruppen  $< 1$ , bevorzugt im Bereich zwischen 0,4 : 1 bis 0,8 : 1, insbesondere bevorzugt im Bereich zwischen 0,45 : 1 bis 0,6 : 1 einstellt,

d) gegebenenfalls einen Katalysator zusetzt, und nach Umsetzung aller Hydroxyl-Gruppen

II) in einer zweiten Synthese-Stufe ein weiteres Polyol der Komponente (A) hinzufügt, wobei man das Reaktionsverhältnis der Hydroxyl-Gruppen des weiteren Polyols zu Isocyanat-Gruppen von Komponente (A) im Bereich von 1,1 : 1 bis 2,0 : 1, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1,8 : 1 und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1,45 : 1 bis 1,75 : 1 einstellt.

**[0013]** Bevorzugt wird in einer dritten Synthese-Stufe mindestens ein weiteres mindestens difunktionelles Polyisocyanat, insbesondere bevorzugt ein weiteres, mindestens trifunktionelles Polyisocyanat, hinzugefügt.

**[0014]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-Prepolymere mit endständigen Isocyanat-Gruppen sind monomerenarm.

**[0015]** Unter "monomerenarm" ist eine niedrige Konzentration der unsymmetrischen Ausgangs-Polyisocyanate, insbesondere der Ausgangs-Polyisocyanate der ersten Synthese-Stufe, wie 2,4-TDI', 2,4'-MDI' oder TMXDI im erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Prepolymeren zu verstehen.

**[0016]** Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Prepolymeren sind lösemittelfrei oder lösemittelhaltig.

**[0017]** Die Monomerenkonzentration liegt unter 1, vorzugsweise unter 0,5, insbesondere unter 0,3 und insbesondere bevorzugt unter 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen lösemittelfreien oder lösemittelhaltigen Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanat-Gruppen.

**[0018]** Der Gewichtsanteil des monomeren Diisocyanates wird gaschromatografisch (GC), mittels Hochdruckflüssigkeitschromatografie (HPLC) oder mittels Gelpermeationschromatografie (GPC) bestimmt.

**[0019]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanat-Gruppen zeichnen sich insbesondere durch eine niedrige Viskosität aus. So weisen die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen NCO-Gruppen bei 40 °C eine Viskosität von 800 mPas bis 10.000 mPas, bevorzugt von 1000 mPas bis 5000 mPas und insbesondere bevorzugt von 1200 mPas bis 3000 mPas auf (gemessen nach Brookfield, ISO 2555).

**[0020]** Derartige Polyurethan-Prepolymere sind bei Raumtemperatur für die weitere Verarbeitung ausreichend flüssig. Sie können vorteilhafterweise bei Temperaturen von 25 bis 100 °C, bevorzugt von 35 bis 75 °C und insbesondere bevorzugt von 40 bis 55 °C zum Verkleben temperaturempfindlicher Substrate, insbesondere Polyolefinfolien, eingesetzt werden.

**[0021]** Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanat-Gruppen eignen sich insbesondere als Harz-Komponente in Zwei-Komponenten-(2K)-Klebstoffen. Als Härter-Komponente werden oligomere oder polymere Verbindungen eingesetzt, die mindestens zwei gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktive Gruppen, insbesondere Hydroxyl-Gruppen, aufweisen.

**[0022]** Die entsprechenden 2K-Klebstoffe zeichnen sich durch sehr kurze Aushärtezeiten bezüglich der Migration monomerer, insbesondere monomerer aromatischer Diisocyanate, beziehungsweise entsprechender Amine aus, da die endständigen Isocyanat-Gruppen des erfindungsgemäßen Polyurethan-Prepolymeren schnell und nahezu vollständig mit der Härter-Komponente reagieren.

**[0023]** Die im weiteren Text auf polymere Verbindungen bezogenen Molekulargewichtsangaben beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ). Alle Molekulargewichtsangaben beziehen sich, soweit nicht anders angegeben ist, auf Werte, wie sie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erhältlich sind).

**[0024]** Toluylendiisocyanat (TDI) ist seit langem bekannt. Die Herstellung erfolgt durch Nitrierung von Toluol, Reduktion und Umsetzung der entstandenen Toluoldiamine mit Phosgen oder direkt aus Dinitrotoluolen und Kohlenmonoxid.

**[0025]** Die technisch wichtigsten Diisocyanate 2,4-TDI und 2,6-TDI werden als Gemisch im Isomerenverhältnis 2,4-TDI zu 2,6-TDI von 80:20 und seltener im Isomerenverhältnis von 65:35 zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Toluylendiisocyanat ist im Handel unter den Bezeichnungen TDI-65, TDI-80 und TDI-100, beispielsweise Desmodur<sup>®</sup> T100 von der Fa. Bayer, erhältlich; die Zahlen kennzeichnen dabei den Gehalt in % an reaktiverem 2,4-Isomeren gegenüber dem weniger reaktiven 2,6-Isomeren.

**[0026]** TDI wird insbesondere zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen verwendet. Bei reaktiven Klebstoffsystemen spielt es eher eine untergeordnete Rolle, da es einen im Vergleich zu MDI (Methylenbisphenyldiisocyanat) hohen Dampfdruck besitzt.

**[0027]** MDI mit einem Anteil an 2,4'-Isomeren von mindestens 97,5 Gew.-% ist beispielsweise von der Fa. Elastogran unter dem Handelsnamen Lupranat<sup>®</sup> MCI erhältlich.

**[0028]** Im erfindungsgemäßen Verfahren wird als Polyisocyanat (X) mindestens ein unsymmetrisches Polyisocyanat bevorzugt aus der Gruppe: Toluylendiisocyanat (TDI) mit einem Gehalt  $\geq 99$  Gew.-% 2,4-TDI, 2,4'-MDI mit einem Anteil an 2,4'-Isomeren von mindestens 95 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 97,5 Gew.-% eingesetzt.

**[0029]** Bei der Auswahl der Polyisocyanate für die erste Synthese-Stufe ist zu beachten, dass die NCO-Gruppen der Polyisocyanate unterschiedliche Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe tragenden Verbindungen besitzen müssen. Dies trifft insbesondere auf Diisocyanate mit NCO-Gruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung, also auf unsymmetrische Diisocyanate zu. Es ist bekannt, dass dicyclische Diisocyanate oder allgemein symmetrische Diisocyanate in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit höher liegen als die zweite Isocyanatgruppe unsymmetrischer bzw. monocyclischer Diisocyanate.

**[0030]** Das unsymmetrische Diisocyanat wird aus der Gruppe der aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanate ausgewählt. Aus der Gruppe der aromatischen Diisocyanate mit unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen ist das Polyisocyanat bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe: alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), 1,3-Phenylendiisocyanat und oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI). Ins-

besondere bevorzugt ist 2,4'-MDI mit einer Reinheit von > 97 Gew.-% an 2,4'-MDI.

**[0031]** Bevorzugte aliphatische Diisocyanate mit unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen sind 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan und Lysindiisocyanat.

**[0032]** Bevorzugte cycloaliphatische Diisocyanate mit unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen sind z.B. 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) und 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan.

**[0033]** Unter dem Merkmal Polyisocyanat wird eine Verbindung mit zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen verstanden. Ein difunktionelles Polyisocyanat besitzt zwei freie NCO-Gruppen, ein trifunktionelles Polyisocyanat entsprechend drei freie NCO-Gruppen. Bevorzugt wird in einer dritten Synthese-Stufe mindestens ein weiteres mindestens difunktionelles Polyisocyanat hinzugefügt. Als difunktionelles Polyisocyanat wird ein Polyisocyanat mit der allgemeinen Struktur  $O=C=N-Y-N=C=O$  eingesetzt, wobei Y ein aliphatischer, alicyclischer oder aromatischer Rest ist, vorzugsweise ein alicyclischer oder aromatischer Rest mit 4 bis 18 C-Atomen. Geeignete Polyisocyanate sind ausgewählt aus der Gruppe: 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4- oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI ( $H_{12}$ MDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkylendiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzyl-diisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanato-ethylester, ferner Diisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat.

**[0034]** Aus der Gruppe der aromatischen Polyisocyanate wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in der dritten Synthese-Stufe Methylentriphenyltriisocyanat (MIT) eingesetzt. Aromatische Diisocyanate sind dadurch definiert, dass die Isocyanatgruppe direkt am Benzolring angeordnet ist. Einsetzbare aromatische Diisocyanate sind 2,4- oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI).

**[0035]** Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 mol Hexamethylendiisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid. Weitere einsetzbare Diisocyanate sind Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäurediisocyanat. Besonders geeignet sind: Tetramethylen-, Hexamethylen-, Undecan-, Dodecamethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-2,3,3-Trimethyl-hexamethylen-, 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,3- bzw. 1,4-Tetramethylxylyl-, Isophoron-, 4,4-Dicyclohexylmethan-, Tetramethylxylylen-(TMXDI) und Lysinesterdiisocyanat.

**[0036]** Als mindestens trifunktionelle Isocyanate geeignet sind Polyisocyanate, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen hydroxyl- oder aminogruppenhaltigen Verbindungen entstehen.

**[0037]** Zur Herstellung von Trimeren geeignete Isocyanate sind die bereits oben genannten Diisocyanate, wobei die Trimerisierungsprodukte der Isocyanate HDI, MDI oder IPDI besonders bevorzugt sind.

**[0038]** Weiterhin geeignet sind blockierte, reversibel verkappte Polykisisocyanate wie 1,3,5-Tris[6-(1-methyl-propyliden-aminoxycarbonyl-amino)-hexyl]-2,4,6-tri-oxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

**[0039]** Ebenfalls zum Einsatz geeignet sind die polymeren Isocyanate, wie sie beispielsweise als Rückstand im Destillationssumpf bei der Destillation von Diisocyanaten anfallen. Besonders geeignet ist hierbei das polymere MDI, wie es bei der Destillation von MDI aus dem Destillationsrückstand erhältlich ist.

**[0040]** Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in der dritten Stufe Desmodur N 3300, Desmodur N 100 (Hersteller: Bayer AG) oder das IPDI-trimere Isocyanurat T 1890 (Hersteller Fa. Degussa) eingesetzt.

**[0041]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in der dritten Reaktionsstufe als weiteres Polyisocyanat ein Triisocyanat eingesetzt.

**[0042]** Als Triisocyanat bevorzugt sind Addukte aus Diisocyanaten und niedermolekularen Triolen, insbesondere die Addukte aus aromatischen Diisocyanaten und Triolen, wie z. B. Trimethylolpropan oder Glycerin.

**[0043]** Auch aliphatische Triisocyanate wie zum Beispiel das Biuretisierungsprodukt des Hexamethylendiisocyanates (HDI) oder das Isocyanuratisierungsprodukt des HDI oder auch die gleichen Trimerisierungsprodukte des Isophorondiisocyanats (IPDI) sind für die erfindungsgemäßen Polyurethan-Prepolymeren geeignet, sofern der Anteil an Diisocyanaten <1 Gew.-% beträgt und der Anteil an tetra- bzw. höherfunktionellen Isocyanaten nicht größer als 25 Gew.-% ist.

**[0044]** Wegen ihrer guten Verfügbarkeit sind dabei die vorgenannten Trimerisierungsprodukte des HDI und des IPDI besonders bevorzugt.

**[0045]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der dritten Synthese-Stufe als weiteres Polyisocyanat eine Mischung eines Diisocyanats, bevorzugt eines aromatischen Diisocyanats, mit Carbodiimid eingesetzt. Carbodiimid-Gruppen sind in einfacher Weise aus zwei Isocyanatgruppen unter Abspaltung von Kohlendioxid erhältlich. Ausgehend von Di-isocyanaten sind so oligomere Verbindungen mit mehreren Carbodiimidgruppen und bevorzugt endständigen Isocyanatgruppen erhältlich. Oligomere Carbodiimide und deren Herstellung sind in der WO 03/068703 auf Seite 3, Zeile 37 bis Seite 5, Zeile 41, beschrieben. In der Mischung aus Diisocyanat und Carbodiimid liegt das Diisocyanat zu 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt zu 20 bis 90 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zu 40 bis 85 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung. Kommerziell verfügbare Mischungen aus Diisocyanat und Carbodiimid sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Isonate<sup>®</sup> 143 L oder M von der Firma DOW Chemical Company, Desmodun CD von der Firma Bayer AG oder als Suprasec 2020 von der Firma Huntsman erhältlich.

**[0046]** Es ist wichtig, in der ersten Synthese-Stufe als Polyisocyanat (X) ein unsymmetrisches Polyisocyanat, bevorzugt aus der Gruppe: TDI mit einem Gehalt  $\geq 99$  Gew.-% 2,4-TDI, 2,4-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Anteil von 2,4'-Isomeren von mindestens 95 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 97,5 Gew.-% einzusetzen und erst bei Umsetzung aller Hydroxyl-Gruppen die 2. Synthese-Stufe einzuleiten. Trotz der hohen Reaktivität, insbesondere des 2,4-TDI und 2,4'-MDI-Isomeren verläuft die Reaktion unter den angegebenen Reaktionsbedingungen, insbesondere im ausgewählten Bereich des OH:NCO-Reaktionsverhältnisses, überraschenderweise sehr selektiv und führt dazu, dass Komponente (A) bereits am Ende der ersten Verfahrensstufe eine niedrige Viskosität und einen sehr geringen Gehalt an monomeren Polyisocyanat (X) aufweist.

**[0047]** Der Begriff "Polyol" umfaßt im Rahmen des vorliegenden Textes ein einzelnes Polyol oder ein Gemisch von zwei oder mehr Polyolen, die zur Herstellung von Polyurethanen herangezogen werden können. Unter einem Polyol wird ein polyfunktioneller Alkohol verstanden, d. h. eine Verbindung mit mehr als einer OH-Gruppe im Molekül.

**[0048]** Geeignete Polyole sind aliphatische Alkohole mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4, OH-Gruppen pro Molekül. Die OH-Gruppen können sowohl primär als auch sekundär sein.

**[0049]** Zu den geeigneten aliphatischen Alkoholen zählen beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8 und deren höhere Homologen oder Isomeren, wie sie sich für den Fachmann aus einer schrittweisen Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette um jeweils eine CH<sub>2</sub>-Gruppe oder unter Einführung von Verzweigungen in die Kohlenstoffkette ergeben. Ebenfalls geeignet sind höherfunktionelle Alkohole wie beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie oligomere Ether der genannten Substanzen mit sich selbst oder im Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Ether untereinander.

**[0050]** Bevorzugt werden als Polyolkomponente Umsetzungsprodukte niedermolekularer polyfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden, sogenannte Polyether, eingesetzt. Die Alkylenoxide weisen vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome auf. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglykol, Propylenglykol, den isomeren Butandiolen, Hexandiolen oder 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon. Ferner sind auch die Umsetzungsprodukte polyfunktioneller Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, mit den genannten Alkylenoxiden zu Polyetherpolyolen geeignet.

**[0051]** So können – je nach gewünschtem Molekulargewicht – Anlagerungsprodukte von nur wenigen Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol oder aber von mehr als hundert Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an niedermolekulare mehr funktionelle Alkohole eingesetzt werden. Weitere Polyetherpolyole sind

durch Kondensation von z.B. Glycerin oder Pentaerythrit unter Wasserabspaltung herstellbar.

**[0052]** Weitere, im Rahmen der Erfindung gebräuchliche Polyole entstehen weiterhin durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (Poly-THF).

**[0053]** Unter den genannten Polyetherpolyolen sind die Umsetzungsprodukte von mehrfunktionellen niedermolekularen Alkoholen mit Propylenoxid unter Bedingungen, bei denen zumindest teilweise sekundäre Hydroxylgruppen entstehen, insbesondere für die erste Synthese-Stufe besonders geeignet.

**[0054]** Die Polyetherpolyole werden in dem Fachmann bekannter Weise durch Umsetzung der Startverbindung mit einem reaktiven Wasserstoffatom mit Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Tetrahydrofuran oder Epichlorhydrin oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, umgesetzt.

**[0055]** Geeignete Startverbindungen sind beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 oder -1,3, Butylenglykol-1,4 oder -1,3, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4 Trimethylolethan, Pentaerythrit, Mannitol, Sorbitol, Methylglykoside, Zucker, Phenol, Isononylphenol, Resorcin, Hydrochinon, 1,2,2- oder 1,1,2-Tris-(hydroxyphenyl)-ethan, Ammoniak, Methylamin, Ethylendiamin, Tetra- oder Hexamethylenamin, Triethanolamin, Anilin, Phenylendiamin, 2,4- und 2,6-Diaminotoluol und Polyphenylpolymethylenpolyamine, wie sie sich durch Anilin-Formaldehydkondensation erhalten lassen, oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

**[0056]** Ebenfalls zum Einsatz als Polyolkomponente geeignet sind Polyether, die durch Vinylpolymere modifiziert wurden. Derartige Produkte sind beispielsweise erhältlich, in dem Styrol- oder Acrylnitril, oder deren Gemisch, in der Gegenwart von Polyethern polymerisiert werden.

**[0057]** Bevorzugt wird als Polyol mindestens ein Polyesterpolyol eingesetzt.

**[0058]** Geeignet sind Polyesterpolyole, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit Caprolacton entstehen.

**[0059]** Weitere geeignete Polyesterpolyole sind bevorzugt durch Polykondensation herstellbar.

**[0060]** Derartige Polyesterpolyole umfassen bevorzugt die Umsetzungsprodukte von polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Alkoholen (gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an tifunktionellen Alkoholen) und polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen und/oder trifunktionellen Carbonsäuren. Anstatt freier Polycarbonsäuren können (wenn möglich) auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester mit Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen eingesetzt werden. Zur Herstellung derartiger Polyesterpolyole geeignet sind insbesondere Hexandiol, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol.

**[0061]** Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch oder beides sein. Sie können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise durch Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Ethergruppen oder Halogene. Als Polycarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfettsäure oder Trimerfettsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon geeignet. Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen an monofunktionellen Fettsäuren im Reaktionsgemisch vorhanden sein.

**[0062]** Als Tricarbonsäuren sind bevorzugt Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Die genannten Säuren können einzeln oder als Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden.

**[0063]** Im Rahmen der Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus mindestens einer der genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an OH-Gruppen aufweisen.

**[0064]** Die Polyester können gegebenenfalls einen geringen Anteil an Carboxylendgruppen aufweisen. Aus Lactonen, beispielsweise auf Basis von  $\epsilon$ -Caprolacton, auch "Poly caprolactone" genannt, oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise  $\omega$ -Hydroxycapronsäure, erhältliche Polyester, können ebenfalls eingesetzt werden.

**[0065]** Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate. Auch die Hydroxy-funktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

**[0066]** Ebenfalls als Polyolkomponente geeignet sind Polyacetale. Unter Polyacetalen werden Verbindungen verstanden, wie sie aus Glykolen, beispielsweise Diethylenglykol oder Hexandiol oder deren Gemisch mit Formaldehyd erhältlich sind. Im Rahmen der Erfindung einsetzbare Polyacetale können ebenfalls durch die Polymerisation cyclischer Acetale erhalten werden.

**[0067]** Weiterhin als Polyole geeignet sind Polycarbonate. Polycarbonate können beispielsweise durch die Reaktion von Diolen, wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat, oder Phosgen, erhalten werden.

**[0068]** Ebenfalls als Polyolkomponente geeignet sind ON-Gruppen tragende Polyacrylate. Diese Polyacrylate sind beispielsweise erhältlich durch die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine OH-Gruppe tragen. Solche Monomeren sind beispielsweise durch die Veresterung von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und difunktionellen Alkoholen, wobei der Alkohol in der Regel in einem leichten Überschuss vorliegt, erhältlich. Hierzu geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure. Entsprechende OH-Gruppen tragende Ester sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

**[0069]** Als Polyol wird in der ersten Synthese-Stufe mindestens ein Polyol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 60 bis 3000 g/mol, bevorzugt 100 bis 2.000 g/mol und insbesondere bevorzugt 200 bis 1.200 g/mol, eingesetzt. Insbesondere bevorzugt wird in der ersten Synthese-Stufe mindestens ein Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 100 bis 3.000 g/mol, bevorzugt 150 bis 2.000 g/mol, und/oder mindestens ein Polyesterpolyol mit einem Molekulargewicht von 100 bis 3.000 g/mol, bevorzugt 250 bis 2.500 g/mol, eingesetzt.

**[0070]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird in der ersten Synthese-Stufe mindestens ein Polyol eingesetzt, welches unterschiedlich reaktive Hydroxyl-Gruppen besitzt.

**[0071]** Ein Unterschied in der Reaktivität liegt beispielsweise zwischen primären und sekundären Hydroxyl-Gruppen vor.

**[0072]** Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyole mit unterschiedlich reaktiven Hydroxyl-Gruppen sind 1,2-Propandiol, 1,2-Butandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, die höheren Homologen des Polypropylenglykols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von bis 3.000, insbesondere bis 2.500 g/mol, sowie Copolymere des Polypropylenglykols, beispielsweise Block- oder statistische Copolymere aus Ethylen- und Propylenoxid.

**[0073]** Durch Umsetzung von Polyisocyanat (X) mit einem Polyol, welches ein durchschnittliches Molekulargewicht von 60 bis 3000 g/mol aufweist, wird in der ersten Synthese-Stufe Komponente (A) hergestellt, wobei man das Verhältnis Hydroxyl – Gruppen zu Isocyanat – Gruppen so einstellt, dass ein zumindest bei Reaktionstemperatur noch fließfähiges Produkt entsteht.

**[0074]** Komponente (A) ist ausreichend niedrigviskos, wenn man das Verhältnis Hydroxyl-Gruppen zu Isocyanat-Gruppen  $< 1$ , bevorzugt im Bereich 0,4:1 bis 0,8:1 und insbesondere bevorzugt 0,45:1 bis 0,6:1 einstellt.



**[0075]** Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, wenn in der ersten Synthese-Stufe die Umsetzung von Polyisocyanat (X) mit dem mindestens einen Polyol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 60 bis 3000 g/mol bei einer Temperatur von 20 °C bis 90 °C, bevorzugt von 40 bis 85 °C, insbesondere bevorzugt von 60 bis 80 °C erfolgt. In einer besonderen Ausführungsform erfolgt die Umsetzung in der ersten Synthese-Stufe bei 35 bis 50 °C oder bei Raumtemperatur.

**[0076]** Wichtig ist es, die Reaktion in der ersten Synthese-Stufe so lange fortzuführen, bis alle Hydroxyl-Gruppen umgesetzt sind. Hierzu ist der berechnete NCO-Wert maßgeblich, der sich theoretisch bei einer vollständigen Umsetzung der Hydroxyl-Gruppen mit der reaktiveren NCO-Gruppe von Polyisocyanat (X) ergibt. Praktisch kann dies in analytischer Weise durch Titration der Isocyanatgruppen festgestellt werden und die zweite Synthese-Stufe wird eingeleitet, wenn der errechnete NCO-Wert erreicht ist.

**[0077]** Die Reaktionszeit ist abhängig von der Temperatur. Bei 40 °C bis 75 °C beträgt die Reaktionszeit 2 bis 20 Stunden. Bei Raumtemperatur beträgt die Reaktionszeit 2 bis 5 Tage.

**[0078]** Komponente (A) weist einen NCO-Wert von 4-Gew.-% bis 16 Gew.-%, bevorzugt 4 Gew.-% bis 12 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% (nach Spiegelberger, EN ISO 11909) auf.

**[0079]** In einer besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung enthält das Reaktionsgemisch der ersten und/oder zweiten Synthese-Stufe einen Katalysator. Als erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren eignen sich Phosphorsäure, metallorganische Verbindungen und/oder tertiäre Amine in Konzentrationen zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,3 und 2 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zwischen 0,5 bis 1 Gew.-%. Bevorzugt sind metallorganische Verbindungen des Zinns, Eisens, Titans, Bismuts oder Zirkoniums. Vor allem bevorzugt sind metallorganische Verbindungen wie Zinn(II)salze oder Titan(IV)salze von Carbonsäuren, starke Basen wie Alkali-Hydroxide, -Alkoholate und -Phenolate, z. B. Di-n-octyl-Zinn-mercaptid, Dibutylzinn-maleat, -diacetat, -dilaurat, dichlorid, -bisdodecylmarcaptid, Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat, Tetraisopropyltitanat oder Blei-Phenyl-Ethyl-Dithiocarbaminat.

**[0080]** Insbesondere werden die folgenden tertiären Amine als Katalysator, allein oder in Kombination mit mindestens einem der oben genannten Katalysatoren, eingesetzt: Diazabicyclo-octan (DABCO), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmorapid DB, Bayer).

**[0081]** Erfindungsgemäß werden Kombinationen aus metallorganischen Verbindungen und Aminen besonders bevorzugt, wobei das Verhältnis Amin zu metallorganischer Verbindung 0,5:1 bis 10:1, bevorzugt 1:1 bis 5:1 und insbesondere bevorzugt 1,5:1 bis 3:1 beträgt.

**[0082]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird insbesondere zur Erhöhung der Selektivität, d. h. zur Erhöhung der bevorzugten Reaktion einer der beiden NCO-Gruppen des Polyisocyanats (X) in der ersten Synthese-Stufe als Katalysator  $\epsilon$ -Caprolactam eingesetzt. Bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Polyisocyanat (X) und Polyol in der ersten Synthese-Stufe beträgt die Menge an eingesetztem  $\epsilon$ -Caprolactam 0,05 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,2 bis 0,8 Gew.-%. Das  $\epsilon$ -Caprolactam kann als Pulver, als Granulat oder in flüssiger Form eingesetzt werden.

**[0083]** Bevorzugt wird in der zweiten Synthese-Stufe als weiteres Polyol ein Polyether oder Polyethergemisch mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von etwa 100 bis 10.000 g/mol, vorzugsweise von etwa 200 bis etwa 5.000 g/mol und/oder ein Polyesterpolyol oder Polyesterpolyolgemisch mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von etwa 200 bis 10.000 g/mol eingesetzt.

**[0084]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in der zweiten Synthese-Stufe als weiteres Polyol ein Polyol mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 60 bis 400, bevorzugt 80 bis 200 g/mol eingesetzt.

**[0085]** In der zweiten Synthese-Stufe beträgt das Verhältnis Hydroxyl-Gruppen zu Isocyanat-Gruppen der Komponente (A) 1,1 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1,8 : 1 und insbesondere bevorzugt von 1,45 : 1 bis 1,75 : 1.

**[0086]** Für die Reaktion über alle Synthese-Stufen ergibt sich ein Gesamtverhältnis NCO-Gruppen zu Hydroxyl-Gruppen von 1,6 bis 1,8:1.

**[0087]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt man in der zweiten

Synthese-Stufe bei einer Temperatur zwischen 25 °C bis 100°C, bevorzugt zwischen 35 °C bis 85 °C, insbesondere bevorzugt zwischen 45 und 70 °C das mindestens eine weitere Polyol zu und läßt es mit den Isocyanat-Gruppen von Komponente (A) und eventuell noch vorhandenen überschüssigem Polyisocyanat (X) reagieren, bis die Anzahl der Isocyanat-Gruppen nicht weiter absinkt. Dies kann analytisch durch Titration der Isocyanat-Gruppen festgestellt werden.

**[0088]** Der Gehalt an monomeren 2,4-TDI und 2,4'-MDI beträgt am Ende der zweiten Stufe weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (A).

**[0089]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird am Ende der zweiten Synthese-Stufe in einer dritten Synthese-Stufe mindestens ein weiteres mindestens difunktionelles Polyisocyanat hinzugegeben.

**[0090]** In einer besonderen Ausführungsform wird die Synthese in einem aprotischen Lösemittel durchgeführt. Als aprotisches Lösemittel werden bevorzugt halogenhaltige organische Lösemittel eingesetzt, insbesondere bevorzugt werden Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Ethylacetat eingesetzt.

**[0091]** Der gewichtsmäßige Anteil des gesamten Reaktionsgemisches in der Mischung mit dem aprotischen Lösemittel liegt bei 30 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 85 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%. Bevorzugt ist das Endprodukt ein lösemittelfreies Polyurethan-Prepolymer, daher wird nach Abschluss der Reaktion und nach einem Zeitraum von 30 bis 90 Minuten Nachrührens das Lösemittel abdestilliert.

**[0092]** Das erfindungsgemäße Polyurethan-Prepolymer mit endständigen NCO-Gruppen hat bei 40 °C eine Viskosität von 800 mPas bis 10.000 mPas, bevorzugt von 1000 mPas bis 5000 mPas und insbesondere bevorzugt von 1200 mPas bis 3000 mPas (gemessen nach Brookfield, ISO 2555).

**[0093]** Der NCO-Gehalt im erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Prepolymeren beträgt 6 Gew.-% bis 22 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% (nach Spiegelberger, EN ISO 11909).

**[0094]** Die erfindungsgemässen Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanat-Gruppen eignen sich in Substanz oder als Lösung in organischen Lösemitteln als Kleb-/Dichtstoff oder Kleb-/Dichtstoff Komponente, bevorzugt zur Herstellung ein- oder zweikomponentiger Kleb-/Dichtstoffe.

**[0095]** Aufgrund des extrem niedrigen Anteils an migrationsfähigen monomeren unsymmetrischen Diisocyanaten, insbesondere des leichtflüchtigen 2,4-TDI, eignen sich die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Prepolymeren insbesondere als ein- oder zweikomponentige Kaschierklebstoffe zum Kaschieren von Textilien, Metallen, insbesondere Aluminium, und Kunststoff-Folien sowie Metall- bzw. Oxidbedampften Folien und Papieren. Hierbei können übliche Härter, etwa multifunktionelle höhermolekulare Polyole zugesetzt werden (Zweikomponentensysteme) oder aber Oberflächen mit definiertem Feuchtigkeitsgehalt mit den erfindungsgemäß hergestellten Produkten direkt verklebt werden (Einkomponentenklebstoffe). Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Prepolymeren zeichnen sich durch einen extrem niedrigen Anteil an arbeitshygienisch bedenklichen monomeren leichtflüchtigen Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht unterhalb von 500 g/mol aus. Das Verfahren hat den wirtschaftlichen Vorteil, daß die Monomerenarmut ohne aufwendige und kostspielige Arbeitsschritte erzielt wird.

**[0096]** Die so hergestellten Polyurethan-Prepolymeren sind darüberhinaus frei von den üblicherweise bei thermischen Aufarbeitungsschritten anfallenden Nebenprodukten wie Vernetzungs- oder Depolymerisationsprodukten.

**[0097]** Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden kürzere Reaktionszeiten erzielt, trotzdem bleibt die Selektivität zwischen den unterschiedlichen reaktiven NCO-Gruppen des unsymmetrischen Diisocyanats soweit bestehen, das Polyurethan-Prepolymere mit niedrigen Viskositäten erhalten werden. Dadurch wird das Verkleben temperaturempfindlicher Substrate, insbesondere von Kunststoffolien ermöglicht. Zur Gruppe temperaturempfindlicher Kunststoffolien gehören Polyolefinfolien, insbesondere Folien aus Polyethylen oder Polypropylen.

**[0098]** Folienverbunde, hergestellt auf Basis der erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Prepolymeren zeigen hohe Verarbeitungssicherheit beim Heißsiegeln. Dies ist auf dem stark vermindertem Anteil migrationsfähiger niedermolekularer Produkte in dem Polyurethan zurückzuführen.

**[0099]** Durch den stark vermindertem Anteil migrationsfähiger niedermolekularer Produkte eignen sich die erfindungsgemäßen Polyurethan-Prepolymeren insbesondere zur Herstellung von Folienverbunden für den Lebensmittelbereich. Gegenstand der Erfindung sind daher auch Folienverbunde, insbesondere für die Verpackung von Lebensmitteln, die Kaschierklebstoffe auf Basis der erfindungsgemäßen Polyurethan-Prepolymeren enthalten. Desweiteren können die erfindungsgemäß hergestellten NCO-Gruppen enthaltenden monomerenarmen Polyurethan-Prepolymeren auch in Extrusions-, Druck- und Metallisierungsprimern sowie zur Heißsiegelung verwendet werden.

#### Ausführungsbeispiel

**[0100]** Die Erfindung wird nun an Hand von Beispielen im einzelnen erläutert.

#### 1. Rezepturbeispiele

##### 1.1. Beispiel 1:

21,9 % trifunktionelles Polyester-ol mit OH-Zahl 160  
 21,0 % Polypropylenglykol mit OH-Zahl 110  
 1,4 % Diethylenglykol (DEG)  
 19,6 % Desmodur T-100 (Bayer AG)  
 36,2 % Isonate M143 (modifiziertes 4,4'-MDI mit ca. 20 % Carbodiimid-Anteil; Dow Chemical Company)

**[0101]** Die Mischung aus trifunktionellem Polyol und PPG wird mit TDI bei 75 bis 80°C zur Reaktion gebracht bis OH vollständig reagiert hat (8 Ge.-% NCO). Es wird auf ca. 60°C abgekühlt und DEG langsam zugetropft. Bei dieser Temperatur erfolgt die vollständige Reaktion des DEG bis zur NCO-Konstanz (6 Gew.-% NCO). In der Abkühlphase wird das flüssige MDI-Oligomer Isonate zugegeben und ein NCO-Wert von 14,2 Gew.-% eingestellt.

Viskosität: 7300 mPas (Brookfield, LVT) bei 20°C 2400 mPas  
 (Brookfield, LVT) bei 40°C  
 freies TDI: < 0,1 Gew.-%

**[0102]** Den 2-Komponenten Kaschierklebstoff erhält man durch Mischung des obigen PUR-Prepolymers mit einem Härter auf Polyesterbasis (Funktionalität 2-3, OH-Zahl 170, Viskosität < 10.000 mPas bei RT) im Verhältnis 1,25:1.

##### 1.2. Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

**[0103]** In der Rezeptur des Beispiels 1 wird Desmodur T-100 durch T-80/20 ausgetauscht und ansonsten nichts verändert.

Viskosität: 11750 mPas (Brookfield, LVT) bei 20°C 2200 mPas  
 (Brookfield, LVT) bei 40°C  
 freies TDI: 0,3-0,5 Gew.-%

Kaschierklebstoff in Kombination mit Härter (siehe Bsp. 1) im Vergleich 1,25:1.

#### 3. Ergebnisse

**[0104]** Die Verbund- und Siegelhaftwerte nach 14 Tagen Aushärtung sind Tab. 1 zu entnehmen.

**[0105]** Die Migratwerte über die Zeit sind Tab. 2 zu entnehmen.

**[0106]** Tab. 3 gibt die Migratwerte des erfindungsgemäßen Beispiels 1 gegenüber Beispiel 2 wieder.

Tab. 1

Verbund	Erfindungs- gemäßes System: Lt. Beispiel 1	Konventionelles zweikomponenten PUR-System <sup>1)</sup>	System mit mehr- stufigem Aushä- rungsmechanis- mus: <sup>2)</sup>
OPP/PE Verbundhaftung [N/15mm]	4,8 Coex-Riß	3,6 Coex-Riß	3,2 Coex-Riß
OPP/PE Siegelnahthaftung [N/15mm]	38 Verbundabriß	36 Verbundabriß	38 Verbundabriß
PETmet/CPP Verbundhaftung [N/15mm]	1,5 Klebstoff auf CPP	1,2 Klebstoff auf CPP	1,2 Klebstoff auf CPP
PETmet/CPP Siegelnahthaftung [N/15mm]	27 Verbundabriß	34 Verbundabriß	24 Verbundabriß

1) Liofol UR 7725/Härter UR 6062-21, MV:170:100

2) Liofol UR 7735/Härter UR 6088, MV: 100:40

Tab. 2

	Migratwerte <sup>1)</sup>		
Aushärtungszeit in Tagen nach Ka- schierung	Erfindungs- gemäßes System: lt. Beispiel 1	Konventionelles zweikomponenten PUR-System <sup>2)</sup>	System mit mehr- stufigem Aushä- rungsmechanis- mus: <sup>3)</sup>
1	34	83	22
2	7	67	5
3	6	66	3
7	1,1	22	1,26

1) Migratwerte nach BGVV Methode µg Anilinhydrochlorid/100ml

2) Liofol UR 7725/Härter UR 6062-21, MV:170:100

3) Liofol UR 7735/Härter UR 6088, MV: 100:40

Tab. 3

Migratwerte		
Aushärtungszeit in Tagen nach Katschierung	Erfindungsgemäßes System: lt. Beispiel 1	System nach Vergleichsbeispiel 2
1	30	56
4	3	6
7	0,32	1,55
11	Nicht nachweisbar ( $< 0,2$ )	0,63
14	Nicht nachweisbar ( $< 0,2$ )	0,44

Migratwerte nach BGW Methode  $\mu\text{g}$  Anilinhydrochlorid/100 ml

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanat-Gruppen, bei dem man Polyisocyanate mit Polyolen umsetzt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
  - in einer ersten Synthese-Stufe eine Komponente (A) herstellt, indem man
    - als Polyisocyanat (X) mindestens ein unsymmetrisches Polyisocyanat, bevorzugt aus der Gruppe: Toluylendiisocyanat (TDI) mit einem Gehalt  $\geq 99$  Gew.-% 2,4-TDI, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Anteil an 2,4'-Isomeren von mindestens 95 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 97 Gew.-% einsetzt,
    - als Polyol mindestens ein Polyol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 60 bis 3000 g/mol einsetzt,
    - das Verhältnis Hydroxyl-Gruppen zu Isocyanat-Gruppen  $< 1$ , bevorzugt im Bereich zwischen 0,4 : 1 bis 0,8 : 1, insbesondere bevorzugt im Bereich zwischen 0,45 : 1 bis 0,6 : 1 einstellt,
    - gegebenenfalls einen Katalysator zusetzt, und nach Umsetzung aller Hydroxyl-Gruppen
  - in einer zweiten Synthese-Stufe ein weiteres Polyol der Komponente (A) hinzufügt, wobei man das Reaktionsverhältnis der Hydroxyl-Gruppen des weiteren Polyols zu Isocyanat-Gruppen von Komponente A im Bereich von 1,1 : 1 bis 2,0 : 1, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1,8 : 1 und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1,45 : 1 bis 1,75 : 1 einstellt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer dritten Synthese-Stufe mindestens ein weiteres mindestens difunktionelles Polyisocyanat, insbesondere bevorzugt ein weiteres, mindestens trifunktionelles Polyisocyanat hinzufügt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Synthesestufe mindestens ein Polyol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 200 bis 1200 g/mol einsetzt.
- Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Synthese-Stufe mindestens ein Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 100 bis 3.000 g/mol und/oder mindestens ein Polyesterpolyol mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 100 bis 3.000 g/mol einsetzt.
- Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator  $\epsilon$ -Caprolactam einsetzt.
- Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man in der zweiten Synthese-Stufe als weiteres Polyol ein Polyol mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 60 bis 400, bevorzugt 80 bis 200 g/mol einsetzt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine weitere Polyol ein Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von 100 bis 10.000 g/mol und/oder ein Polyesterpolyol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 10.000 g/mol ist.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der dritten Synthese-Stufe als weiteres Polyisocyanat ein mindestens trifunktionelles Isocyanat zugegeben wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man in der dritten Synthese-Stufe als weiteres Polyisocyanat eine Mischung eines Diisocyanats, bevorzugt eines aromatischen Diisocyanats, mit Carbodiimid, zugibt.
10. Polyurethan-Prepolymer mit endständigen Isocyanat-Gruppen, erhältlich durch das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Polyurethan-Prepolymer mit endständigen Isocyanat-Gruppen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an monomerem 2,4-TDI, 2,4'-MDI, von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, aufweist.
12. Polyurethan-Prepolymer mit endständigen NCO-Gruppen nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass es bei 40 °C eine Viskosität von 800 mPas bis 10.000 mPas, bevorzugt von 1000 mPas bis 5000 mPas und insbesondere bevorzugt von 1200 mPas bis 3000 mPas aufweist (gemessen nach Brookfield, ISO 2555).
13. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanat-Gruppen als Kleb-/Dichtstoff oder Kleb-/Dichtstoff-Komponente, bevorzugt zur Herstellung ein- oder zweikomponentiger Kleb-/Dichtstoffe.
14. Verwendung nach Anspruch 13 zur Herstellung ein- oder zweikomponentiger Kaschierklebstoffe zum Kaschieren von Textilien, Metallen, insbesondere Aluminium, und Kunststoff-Folien sowie Metall- bzw. Oxid-bedampften Folien und Papieren.
15. Folienverbund, insbesondere für die Verpackung von Lebensmitteln, enthaltend einen Kaschierklebstoff auf Basis des Polyurethan-Prepolymeren mit endständigen Isocyanat-Gruppen nach einem der Ansprüche 10 bis 12.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen