



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 344**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05014936 .8**

96 Fecha de presentación : **09.07.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1619215**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2006**

54 Título: **Prepolímeros de poliuretano de baja viscosidad basados en 2,4'-MDI.**

30 Prioridad: **23.07.2004 DE 10 2004 035 764**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Wintermantel, Matthias;**
Meckel, Walter;
Matner, Mathias;
Kraus, Harald y
Kobelka, Frank

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 308 344 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Prepolímeros de poliuretano de baja viscosidad basados en 2,4'-MDI.

5 La presente invención se refiere a sellantes endurecibles por la humedad pobres en monómeros, de baja viscosidad, basados en prepolímeros de 2,4'-MDI, a un procedimiento para su fabricación así como a su uso.

Los sellantes endurecibles por la humedad basados en poliuretano contienen, además de cargas, pigmentos y coadyuvantes de nivelación, esencialmente prepolímeros de poliuretano que contienen grupos NCO que se reticulan mediante reacción con la humedad mediante grupos urea.

10 Son de especial interés a este respecto actualmente aquellos prepolímeros que presentan una viscosidad intrínseca lo más baja posible. Así, puede renunciarse total o parcialmente en la fabricación, postprocesamiento y/o aplicación de los sistemas de PUR a la adición de aditivos reductores de la viscosidad como disolventes, con lo que pueden evitarse altos valores de VOC o propiedades intrínsecas de material desventajosas por los aditivos restantes en el poliuretano.

Independientemente de la viscosidad, es generalmente deseable por razones de higiene laboral un contenido residual bajo de di- o triisocianatos monoméricos en los prepolímeros y sistemas de PUR basados en ellos.

20 Debido a sus notables propiedades, son de gran importancia para aplicaciones en el sector automovilístico así como en sector de la construcción sellantes endurecibles por la humedad elásticos blandos basados en poliuretano.

El documento EP-B 0.425.694 describe sellantes endurecibles por la humedad que contienen prepolímeros de PUR basados en poliéter. Se citan como componentes isocianato para estos prepolímeros poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, citándose sin embargo explícitamente sólo toluilendiisocianato y usándose en los ejemplos de realización. Debido a la presión de vapor relativamente alta del TDI monomérico (2,4-TDI: 1,3 Pa a 20°C; 2,6-TDI 2,0 Pa a 20°C), éste debe separarse completamente después de la fabricación de prepolímero. Esta etapa es indeseable por razones económicas. Por tanto, se intenta cada vez más sustituir sistemas basados en TDI por análogos basados en MDI. Estos presentan, además de la baja presión de vapor de MDI de 0,0004 Pa a 20°C, la ventaja de una velocidad de endurecimiento claramente más rápida.

30 Sin embargo, con relación a la viscosidad, los prepolímeros basados en 4,4'-MDI conocidos en el estado de la técnica presentan desventajas frente a los sistemas constituidos por TDI. Así, un prepolímero basado en MDI con un 98% de 4,4'-MDI, tiene una viscosidad de 70.000 mPa·s a 23°C, mientras que un prepolímero basado en TDI comparable presenta sólo una viscosidad de 11.000 mPa·s a 23°C. Aunque una elevación de la proporción de 2,4'-MDI al 25% en peso no tiene una influencia significativa sobre la viscosidad y el alargamiento de rotura, empeora en cambio la resistencia a la tracción y el valor de tensión (módulo al 100%) y dureza Shore A (Lay *et al.*, "Polyurethane World Congr. Proc.", 1991, pág. 319 y siguientes).

40 El documento EP-A 0.693.511 describe sistemas de fusión en caliente que contienen grupos NCO en cuya fabricación se usa MDI con una proporción de isómeros 2,4' de al menos un 70% en peso, preferiblemente al menos un 85% en peso. Pueden usarse conjuntamente como componente hidroxilo, además de i) polioles que contienen grupos éster y/o éter con una funcionalidad media de 1,95-2,2, también polioles de alta funcionalidad. Preferiblemente, se utilizan en i) polioles de funcionalidad éster. Dichos agrupamientos son sin embargo lábiles a la saponificación, de modo que no son adecuados para uso en el campo de los sellantes.

50 Son conocidos por el documento WO 93/09158 prepolímeros que contienen preferiblemente como componente isocianato 2,4-TDI, MDI con al menos un 90% en peso de 2,4'-MDI y/o IPDI. Los componentes de polioliol utilizados para la constitución tienen una funcionalidad de 2,05-2,5 y están compuestos por poliésteres, poliéteres y/o polieterésteres con pesos moleculares de 200-6.000 g/mol. Son conocidos por los ejemplos prepolímeros que están constituidos por un MDI con más de un 92% en peso de 2,4'-MDI y dioles y trioles basados en poliéter con pesos moleculares ≤ 1000 g/mol. Dichos prepolímeros no son adecuados debido al poliéter de cadena relativamente corta para uso para la fabricación de sellantes elásticos en formulaciones de un componente endurecibles por la humedad.

55 Son conocidos por los documentos WO 03/006521 y WO 03/033562 prepolímeros que contienen grupos NCO pobres en monómeros basados en MDI con proporciones de 2,4'-MDI mayores de un 97,5% en peso. Se utilizan como polioles, entre otros, polidioléteres con pesos moleculares ≤ 2000 g/mol. A consecuencia de los polioles de cadena relativamente corta, se obtienen como prepolímeros productos que son sólidos o de viscosidad extremadamente alta a temperatura ambiente (viscosidades de cizallamiento a 23°C > 100.000 mPa·s), y por tanto no son aplicables sin más a sellantes pobres en disolvente aplicables a temperatura ambiente.

60 Se describen en el documento WO 03/055929 prepolímeros que contienen grupos NCO que se obtienen preferiblemente a partir de 2,4'-MDI con proporciones de 4,4'- y 2,2'-MDI preferiblemente menores de 1% en peso y polioles. Como polioles adecuados se utilizan preferiblemente compuestos líquidos, amorfos o cristalinos a temperatura ambiente con 2 ó 3 grupos OH por molécula y pesos moleculares medios de 400-20.000 g/mol. Se citan en listas no específicas en este contexto numerosos polioléteres, -ésteres y -acrilatos. A partir de estos prepolímeros, pueden fabricarse entre otros adhesivos/sellantes de uno y dos componentes. Para ello, se utilizan estos mezclados con poliisocianatos de alto peso molecular. Estos poliisocianatos de alto peso molecular se basan igualmente en 2,4'-MDI,

pero contienen polioles con pesos moleculares de 60-2.000 g/mol. No se describen sellantes de baja viscosidad pobres en monómeros que se endurezcan por efecto de la humedad y contengan exclusivamente prepolímeros de 2,4'-MDI basados en polioléteres con pesos moleculares medios numéricos > 2000 g/mol.

- 5 El documento WO 03/051951 da a conocer un procedimiento en el que se hace reaccionar en primer lugar un diisocianato asimétrico con un poliol con un peso molecular medio de 60 - 3000 g/mol hasta un prepolímero NCO-funcional, que a continuación se lleva a reacción con al menos un poliol adicional. Se prefiere utilizar para la fabricación de prepolímero TDI, IPDI o 2,4'-MDI. Como polioles de la primera etapa, pueden utilizarse tanto alcoholes de bajo peso molecular con 2-4 grupos OH como polioles de éter, éster o acrilato. No se describen prepolímeros o
10 sellantes que estén basados exclusivamente en polioléteres con pesos moleculares medios numéricos ≤ 2000 g/mol y MDI con una proporción de 2,4'-MDI mayor de un 95% en peso.

- Se ha encontrado ahora sorprendentemente que pueden fabricarse entonces prepolímeros basados en MDI exentos de grupos éster carboxílico con viscosidades de cizallamiento < 100.000 mPa.s a 23°C adecuados para la fabricación
15 de sellantes endurecibles por la humedad con alargamientos de rotura de los sellantes endurecidos según la norma DIN 53.504 $> 100\%$, si para la fabricación de prepolímero se utiliza como isocianato un tipo de MDI con al menos un 95% en peso de 2,4'-MDI y como poliol una mezcla de polioléteres que está compuesta por

- al menos un polioléter con un peso molecular medio numérico M_n de 2.000 g/mol a 20.000 g/mol y una funcionalidad OH media de 3 a 8 y
20

eventualmente otros polioléteres difuncionales muy especialmente preferidos con pesos moleculares medios numéricos mayores de 2.000 g/mol,

- 25 así como constituida cuantitativamente de modo que resulte una funcionalidad total referida a los grupos OH > 2 y un peso molecular medio numérico M_n de 3.000 a 20.000 g/mol.

- Dichos prepolímeros, o sellantes endurecibles por la humedad que contienen dichos prepolímeros, no se habían descrito hasta ahora en el estado de la técnica.
30

Los sellantes endurecibles por la humedad basados en ellos presentan un perfil de propiedades comparable o mejorado comparado con sistemas basados en TDI del estado de la técnica.

- Es por tanto objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de prepolímeros basados en MDI exentos de grupos éster de ácido carboxílico con viscosidades de cizallamiento < 100.000 mPa.s a 23°C, en el que se hace reaccionar
35

A) un isocianato que es un tipo de MDI con al menos un 95% en peso de 2,4'-MDI con

- 40 B) una mezcla de polioléteres de

b1) al menos un polioléter con un peso molecular medio numérico M_n de 2.000 a 20.000 g/mol y una funcionalidad OH media de 3 a 8 y

- 45 b2) eventualmente otros polioléteres con pesos moleculares medios numéricos mayores de 2.000 g/mol,

y en el que la proporción de b1) en B) asciende al menos a un 30% en peso, y B) está constituido así por b1) y b2) de modo que resulte una funcionalidad total referida a los grupos OH > 2 y un peso molecular medio numérico M_n de 3.000 a 20.000 g/mol.
50

Son igualmente objeto de esta invención los prepolímeros obtenibles según el procedimiento, así como los sellantes y/o adhesivos fabricados a partir de ellos, que presentan alargamientos de rotura según la norma DIN 53.504 $> 100\%$.

- Preferiblemente, se dimensiona la relación de componentes A) y B) entre sí de modo que la relación de NCO/OH se encuentre preferiblemente por debajo de 2,0, con especial preferencia de 1-4 a 1,9.
55

Preferiblemente, se dimensiona la relación de componentes A) y B) entre sí de modo que los prepolímeros resultantes presenten un contenido de NCO menor de 4% en peso.

- 60 Preferiblemente, el tipo de MDI utilizado como isocianato en A) presenta un contenido de 2,4'-MDI de al menos un 97% en peso, con especial preferencia de al menos un 97,5% en peso.

Preferiblemente, el tipo de MDI utilizado como isocianato en A) presenta un contenido de 2,2'-MDI de como máximo un 0,5% en peso, con especial preferencia de como máximo un 0,25% en peso.
65

Dichos metilendiisocianatos con un contenido de un 95% en peso y más de 2,4'-MDI se obtienen típicamente mediante destilación o cristalización de partir de la denominada fracción dinuclear del MDI fabricado industrialmente.

ES 2 308 344 T3

Los polioléteres utilizados en B) son conocidos por el experto en la química de poliuretanos. Se obtienen estos típicamente a partir de compuestos multifuncionales OH- o NH-funcionales de bajo peso molecular como iniciadores mediante reacción con éteres cíclicos o mezclas de distintos éteres cíclicos. Como catalizadores, se usan a este respecto bases como KOH o sistemas basados en cianuro bimetálico. Son procedimientos de fabricación adecuados para ellos los conocidos por el experto, por ejemplo, por los documentos US-B 6.486.361 o L.E.St. Pierre, "Polyethers Part I, Polyalkylene Oxide and other Polyethers", Editor: Norman G. Gaylord; "High Polymers Vol. XIII"; Interscience Publishers; Newark 1963; pág. 130 y siguientes.

Los iniciadores adecuados presentan preferiblemente 2-8, con especial preferencia 2-6 átomos de hidrógeno capaces de poliadición con éteres cíclicos. Son dichos compuestos, por ejemplo, agua, etilenglicol, 1,2- ó 1,3-propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, bisfenol-A, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbita.

Se tienen en consideración como éteres cíclicos óxidos de alquileo como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, epiclorhidrina u óxido de estireno o tetrahidrofurano.

Preferiblemente, se usan en B) poliéteres basados en los iniciadores anteriormente citados con unidades de óxido de propileno, óxido de etileno y/o tetrahidrofurano, con especial preferencia con unidades de óxido de propileno y/u óxido de etileno.

Los polioléteres del componente b1) presentan preferiblemente pesos moleculares medios numéricos de 2.000 a 15.000 g/mol. La funcionalidad OH media preferida asciende a 3-6, con especial preferencia a 3-4.

Los polioléteres del componente b2) presentan preferiblemente pesos moleculares medios numéricos de 2.000 a 25.000 g/mol y con especial preferencia de 2.000 a 18.000 g/mol. La funcionalidad OH media preferida asciende a 2 a 6, con especial preferencia a 2 a 4, con muy especial preferencia a 2.

La proporción de óxido de etileno de los polioléteres de los componentes b1) y b2) asciende a 0 a 25% en peso, preferiblemente a 0 a 20% en peso, y con especial preferencia a 0 a 15% en peso.

La proporción del componente b1) en la mezcla de polioléteres B) asciende al menos a 30% en peso.

La fabricación de prepolímeros de poliuretano que presentan grupos terminales NCO se realiza de modo conocido en la química del poliuretano.

La fabricación de realiza preferiblemente en un procedimiento de una etapa. A este respecto, se mezclan los polioles del componente B) individualmente o mezclados con un exceso del componente isocianato A) y se agita la mezcla homogénea hasta la obtención de un valor de NCO constante. Se selecciona como temperatura de reacción 50°C a 120°C, preferiblemente 50°C a 100°C. Preferiblemente, ambas parejas de reacción, así como el producto de reacción, son líquidos a la temperatura de reacción seleccionada, de modo que pueda evitarse el uso de disolvente adicional para la homogeneización y reducción de la viscosidad de la mezcla de reacción.

Pero la fabricación puede realizarse también en un proceso de dos etapas. A este respecto, se fabrica un producto preliminar en una primera etapa a partir de b1) y/o b2) del componente B) y un exceso del componente isocianato A). A este respecto, se agitan las parejas de reacción en mezcla homogénea hasta la obtención de un valor de NCO constante a una temperatura de 50°C a 120°C, preferiblemente a una temperatura de 50°C a 100°C. Este producto preliminar presenta un alto contenido en diisocianato monomérico no reaccionado. Se hace reaccionar entonces este producto preliminar en una segunda etapa de reacción con los polioles restantes del componente B) hasta prepolímeros sellantes preparados. A este respecto, se agitan las parejas de reacción en mezcla homogénea hasta la obtención de un valor de NCO constante a una temperatura de 50 a 120°C, preferiblemente a una temperatura de 50 a 100°C. Preferiblemente, ambas parejas de reacción, así como los productos de reacción de ambas etapas, son líquidos a las temperaturas de reacción seleccionadas, de modo que pueda evitarse el uso de disolventes adicionales para la homogeneización y reducción de la viscosidad de las mezclas de reacción.

Por supuesto, la fabricación de prepolímeros de poliuretano que presentan grupos terminales NCO puede realizarse también de forma continua en una cascada de tanques agitados o dispositivos de mezclado adecuados como, por ejemplo, mezcladores de alto número de revoluciones según el principio de rotor-estator. Se determina el contenido de NCO según un procedimiento valorimétrico de NCO habitual en la química del poliuretano.

Eventualmente, pueden añadirse también en caso necesario en la fabricación de prepolímero catalizadores para acelerar la reacción de NCO/OH y/o disolventes.

Son adecuados como catalizadores los compuestos amínicos u organometálicos por sí conocidos en la química del poliuretano.

Pueden usarse, por ejemplo, los siguientes compuestos como catalizadores: trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, *N,N,N',N'*-tetrametildiaminodietiléter, bis(dimetilaminopropil)urea, *N*-metil- o *N*-etilmorfolina, *N,N'*-dimorfolinodietiléter (DMDEE), *N*-ciclohexilmorfolina, *N,N,N',N'*-

tetrametiletildiamina, *N,N,N',N'*-tetrametilbutanodiamina, *N,N,N',N'*-tetrametilhexano-1,6-diamina, pentametildietilnatriamina, dimetilpiperazina, *N*-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, *N*-hidroxipropilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco) y compuestos de alcanolamina como trietanolamina, triisopropanolamina, *N*-metil- y *N*-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(*N,N*-dimetilaminoetoxi)etanol, *N,N',N*-tris(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazina, por ejemplo, *N,N',N*-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, cloruro de hierro (II), cloruro de cinc, octoato de plomo y, preferiblemente, sales de estaño como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño y/o mercáptido de dibutildilaurilestaño, 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos como hidróxido de sodio, alcoholatos alcalinos como metilato de sodio e isopropilato de potasio y/o sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga de 10 a 20 átomos de carbono y eventualmente grupos OH en posición lateral. Además, se han calificado como catalizadores compuestos de Ti, particularmente compuestos de Ti(IV)-O-alquilo, con grupos alquilo tales como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *tert*-butilo, *n*-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, preferiblemente etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *tert*-butilo y con especial preferencia butilato de Ti (IV).

Son igualmente adecuados, por ejemplo, compuestos organometálicos de estaño, plomo, hierro, titanio, bismuto o circonio como titanato de tetraisopropilo, ditiocarbaminato de plomofeniletilo, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, por ejemplo, acetato, etilhexoato y dietilhexoato de estaño II. Representan una clase de compuestos adicional los carboxilatos de dialquilestaño (IV). Los ácidos carboxílicos tienen 2, preferiblemente al menos 10, particularmente 14 a 32 átomos de C. Pueden utilizarse también ácidos dicarboxílicos. Como ácidos se citan expresamente: ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido tereftálico, ácido fenilacético, ácido benzoico, ácido acético, ácido propiónico así como ácidos 2-etilhexanoico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico y esteárico.

Son también utilizables óxidos y sulfuros de estaño, así como tiolatos. Son compuestos concretos: óxido de bis(tri-butilestaño), óxido de bis(trioctilestaño), bis-(2-etilhexiltiolato) de dibutil- y dioctilestaño, didodeciltiolato de dibutil- y dioctilestaño, didodeciltiolato de bis(β -metoxycarboniletil)estaño, bis-(2-etilhexiltiolato) de bis(β -acetiletil)estaño, didodeciltiolato de dibutil- y dioctilestaño, tris-(2-etilhexoato de ácido tioglicólico) de butil- y octilestaño, bis(2-etilhexoato de ácido tioglicólico) de dibutil- y dioctilestaño, (2-etilhexoato de ácido tioglicólico) de tributil- y trioctilestaño así como tris-(2-etilhexoato de tioetilenglicol) de butil- y octilestaño, bis-(2-etilhexoato de tioetilenglicol) de dibutil- y dioctilestaño, bis-(2-etilhexoato de tioetilenglicol) de dibutil- y dioctilestaño, (2-etilhexoato de tioetilenglicol) de tributil- y trioctilestaño de fórmula general $R_{n+1}S_n$ ($SCH_2CH_2OCOC_8H_{17}$)_{3-n}, en la que R es un grupo alquilo de 4 a 8 átomos de C, bis(2-etilhexoato de tioetilenglicol) de bis(β -metoxycarboniletil)estaño y bis-(2-etilhexoato de tioetilenglicol) de bis(β -acetiletil)estaño y bis-(2-etilhexoato de ácido tioglicólico) de bis(β -acetiletil)estaño.

Se utilizan como compuestos organobismúticos particularmente carboxilatos de bismuto, en los que los ácidos carboxílicos poseen 2 a 20 átomos de C, preferiblemente 4 a 14 átomos de C. Se citan expresamente como ácidos: ácido butírico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido isobutírico así como ácido 2-etilhexanoico. Pueden utilizarse también mezclas de carboxilatos de bismuto con otros carboxilatos metálicos, por ejemplo, carboxilatos de estaño.

Se prefiere el uso de catalizadores en la fabricación de los prepolímeros esenciales según la invención, utilizándose con especial preferencia compuestos organometálicos. Así, pueden fabricarse prepolímeros con un contenido residual especialmente bajo de monómeros de MDI libres junto con una menor viscosidad.

En caso de usar conjuntamente catalizadores, su cantidad asciende, referida a la cantidad total de componentes A) y B) para reaccionar, a 0,01 a 8% en peso, preferiblemente 0,1 a 5% en peso.

Son catalizadores organometálicos preferidos aquellos del grupo de compuestos de estaño (IV).

Son catalizadores preferidos del grupo de compuestos de estaño (IV) diacetato, maleato, bis-(2-etilhexoato), dilaurato, dicloruro, bisodecilmercáptido, de dibutil- y dioctilestaño, acetato de tributilestaño, dilaurato de bis(β -metoxycarboniletil)estaño y dilaurato de bis(β -acetiletil)estaño.

Se prefiere muy especialmente el dilaurato de dibutilestaño como catalizador organometálico.

Para detener la reacción, puede añadirse eventualmente un ácido mineral u orgánico como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus derivados, ácido fórmico, ácido acético u otro ácido alcanoico u orgánico o un componente liberador de ácido como algunos halogenuros de ácido. Son ejemplos de cloruros de ácido adecuados cloruro de ácido fórmico, cloruro de ácido acético, cloruro de ácido propiónico y cloruro de benzoílo. La detención de la reacción es particularmente ventajosa si durante la fabricación de prepolímero se ha usado conjuntamente uno de los catalizadores amínicos u organometálicos conocidos anteriormente citados.

Se prefiere el uso de cloruro de benzoílo como agente de detención.

Los productos obtenibles según la invención presentan preferiblemente contenidos residuales de monómeros de metilendifenildiisocianatos de menos de un 0,3% en peso, con especial preferencia de menos de 0,15% en peso, referido al prepolímero NCO-funcional exento de disolvente.

ES 2 308 344 T3

Los prepolímeros obtenibles según la invención presentan en forma exenta de disolvente viscosidades de cizallamiento medidas a 23°C de preferiblemente 5.000 - 80.000 mPa·s, con especial preferencia de 5.000-70.000 mPa·s.

5 Son un objeto adicional de la invención plásticos de poliuretano, recubrimientos, adhesivos y/o sellantes fabricados usando los prepolímeros obtenibles según la invención, en los que se prefieren los sellantes y/o adhesivos endurecibles por la humedad basados en los prepolímeros esenciales según la invención.

10 Los sellantes y/o adhesivos endurecibles por la humedad así obtenibles presentan típicamente alargamientos de rotura según la norma DIN 53.504 > 100%, preferiblemente > 200%, con especial preferencia > 300%.

15 Para la fabricación de dichos sellantes y/o adhesivos endurecibles por la humedad, pueden formularse los prepolímeros de poliuretano que presentan grupos NCO según la invención junto con plastificantes, cargas, pigmentos, agentes secantes, aditivos, agentes fotoprotectores, antioxidantes, agentes tixotrópicos, catalizadores, adherentes y eventualmente otros coadyuvantes y aditivos habituales según procedimientos conocidos de fabricación de sellantes.

20 Se citan como cargas adecuadas, por ejemplo, hollín, sílices de precipitación, sílices pirogénicas, cretas minerales y cretas de precipitación.

Se citan como plastificantes adecuados, por ejemplo, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido adípico, ésteres de ácido alquilsulfónico de fenol o ésteres de ácido fosfórico.

Se citan como agentes tixotrópicos, por ejemplo, sílices pirogénicas, poliamidas, productos derivados de aceite de ricino hidrogenado o también poli(cloruro de vinilo).

25 Son adecuados como catalizadores para la aceleración del endurecimiento, por ejemplo, aminas terciarias que no se incorporan a la cadena prepolimérica como diazabicyclooctano (Dabco), trietilamina, dimetilbencilamina (Desmorapid® DB, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), bisdimetilaminoetiléter, tetrametilguanidina, bisdimetilaminometilfenol, 2,2'-dimorfolinodietiléter, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, 2-dimetilaminoetil-3-dimetilaminopropiléter, bis-(2-dimetilaminoetil)éter, *N,N*-dimetilpiperazina, *N*-(2-hidroxietoxietil)-2-azanorborano, *N,N,N'*,*N'*-tetrametilbutano-1,3-diamina, *N,N,N',N'*-tetrametilpropano-1,3-diamina o *N,N,N',N'*-tetrametilhexano-1,6-diamina o cualquier mezcla de varios de los compuestos citados.

30 Los catalizadores pueden presentarse también en forma oligomerizada o polimerizada, por ejemplo, como poletilenimina *N*-metilada.

35 Son adecuados además como catalizadores 1-metilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, 1-alilimidazol, 1-fenilimidazol, 1,2,4,5-tetrametilimidazol, 1-(3-aminopropil)imidazol, pirimidazol, 4-dimetilaminopiridina, 4-pirrolidinopiridina, 4-morfolinopiridina, 4-metilpiridina o *N*-dodecil-2-metilimidazol o cualquier mezcla de varios de los compuestos citados.

40 Además o en lugar de aminas terciarias, pueden estar también contenidos en dichos sellantes de PUR endurecibles por la humedad compuestos organometálicos como compuestos de organoestaño de ácidos carboxílicos, bases fuertes como hidróxidos, alcoholatos y fenolatos alcalinos, por ejemplo, mercáptido de di-*n*-octilestaño, maleato, diacetato, dilaurato, dicloruro, bisdodecilmercáptido de dibutilestaño, acetato, etilhexoato y dietilhexoato de estaño II o ditiocarbaminato de plomofeniletilo.

45 Se citan como agentes secantes particularmente compuestos de alcoxisililo como viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, así como sustancias orgánicas como, por ejemplo, óxido de calcio (CaO) y compuestos que portan grupos isocianato como, por ejemplo, tosilisocianato.

50 Se utilizan como adhesivos silanos funcionales conocidos como, por ejemplo, aminosilanos del tipo anteriormente citado, pero también *N*-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano y/o *N*-aminoetil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, epoxisilano y/o mercaptosilano.

55 Los sellantes, adhesivos y masas de recubrimientos basados en prepolímeros endurecibles por la humedad que contienen grupos NCO según la invención pueden utilizarse de múltiples maneras. Se usan a gran escala para recubrimientos, juntas y sellados de materiales, por ejemplo, de metal, cerámica, vidrio, plástico, madera, hormigón y otros constituyentes.

60 Ejemplos

A menos que se observe otra cosa, todos los datos de porcentaje se refieren a porcentaje en peso.

65 Las viscosidades se han determinado a una temperatura de medida de 23°C con ayuda del viscosímetro de rotación Viskotester VT 550 de la compañía Thermo Haake, Karlsruhe, Alemania, con vaso graduado SV y dispositivo de medida SV DIN 2.

ES 2 308 344 T3

La determinación del contenido de diisocianato monomérico libre se realizó mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC). La medida se lleva a cabo a temperatura ambiente. Sirve como medio de elución THF, el caudal asciende a 1 ml/min y el volumen de inyección a 50 µl. Sirven como columnas separadoras columnas de GPC empaquetadas con material separador de 5 µm con una porosidad de 500 Å, como son obtenibles, por ejemplo, en la compañía MZ-Analysentechnik, Mainz, con la referencia MZ-Gel SD-plus. La longitud total de las columnas separadoras asciende a 120 cm. Se utiliza como detector un detector del índice de refracción.

La determinación del contenido de NCO de los prepolímeros o mezclas de reacción se realizó según la norma DIN EN 1242.

Se determinaron las durezas Shore A según la norma DIN 53505, la resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y valor de tensión según la norma DIN 53504.

Poliéter A

Polioléter con una funcionalidad nominal de 3 y un índice de hidroxilo de 35 mg de KOH/g, fabricado mediante propoxilación de glicerina y posterior terminación mediante etoxilación. La proporción de óxido de etileno asciende a 13% en peso y el producto contiene 80-85% de grupos OH primarios.

Poliéter B

Polioléter con una funcionalidad nominal de 2 y un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g, fabricado mediante propoxilación de propilenglicol y posterior terminación mediante etoxilación. La proporción de óxido de etileno asciende a 13% en peso y el producto contiene 70-80% de grupos OH primarios.

Poliéter C

Polipropilenglicol fabricado mediante catálisis con DMC según el procedimiento Impact®, con una funcionalidad nominal de 2 y un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g (Acclaim® 4200 de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania).

Poliéter D

Polipropilenglicol fabricado mediante catálisis con DMC según el procedimiento Impact®, con una funcionalidad nominal de 3 y un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g (Acclaim® 6300 de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania).

Poliéter E

Polioléter con una funcionalidad nominal de 2 y un índice de hidroxilo de 260 mg de KOH/g, fabricado mediante propoxilación de propilenglicol.

Poliéter F

Polioléter con una funcionalidad nominal de 2 y un índice de hidroxilo de 147 mg de KOH/g, fabricado mediante propoxilación de propilenglicol.

Diisocianato I

Desmodur® 44M (4,4'-difenilmetanodiisocianato) de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania.

Diisocianato II

Difenilmetanodiisocianato con la siguiente distribución isomérica:

2,4'-difenilmetanodiisocianato= 99,10%

4,4'-difenilmetanodiisocianato= 0,88%

2,2'-difenilmetanodiisocianato= 0,02%

ES 2 308 344 T3

Diisocianato III

Difenilmetanodiisocianato con la siguiente distribución isomérica:

2,4'-difenilmetanodiisocianato= 96,93%

4,4'-difenilmetanodiisocianato= 3,05%

2,2'-difenilmetanodiisocianato= 0,02%

Diisocianato IV

Difenilmetanodiisocianato con la siguiente distribución isomérica:

2,4'-difenilmetanodiisocianato= 99,92%

4,4'-difenilmetanodiisocianato= 0,04%

2,2'-difenilmetanodiisocianato= 0,04%

Mesamoll®

Plastificante basado en un éster de ácido sulfónico de fenol, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania.

DBTL

Dilaurato de dibutilestano, Goldschmidt TIB GmbH, Mannheim, Alemania con la referencia Tegokat® 218.

Ejemplo 1

Se fundieron 266,73 g (1,07 mol) de diisocianato II en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 85°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación en primer lugar 0,157 g de cloruro de benzoílo y a continuación una mezcla, deshidratada a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de 1.160,25 g (0,29 mol) de poliéter B y 556,87 g (0,116 mol) de poliéter A de modo que la temperatura permaneciera constante a 85°C. Después, se volvió a agitar la mezcla de reacción a 85°C, hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 12 horas un contenido constante de NCO de 2,51% (teórico: 2,56%). Después, se redujo la temperatura a 50°C y se añadieron 15,99 g de toluenosulfonilisocianato, se volvió a agitar durante 15 minutos y entonces se envasó el producto. El producto final presentaba un contenido de NCO de 2,52%.

Ejemplo 2

Se fundieron 298,75 g (1,195 mol) de diisocianato II en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 50°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación en primer lugar 0,12 g de cloruro de benzoílo y a continuación una mezcla deshidratada a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa de 1.687,85 g (0,352 mol) de poliéter A, que se había deshidratado antes a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de modo que la temperatura permaneciera constante a 50°C. Después de terminada la adición del poliéter, se calienta la mezcla de reacción a 70°C y se vuelve a agitar a esa temperatura, hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 19 horas un contenido constante de NCO de 2,81% (teórico: 2,83%). Después, se redujo la temperatura a 60°C, después se añadieron en primer lugar 13,27 g de toluenosulfonilisocianato y a continuación 497,89 g Mesamol®, se volvió a agitar durante 15 minutos y entonces se envasó el producto. El producto final presentaba un contenido de NCO de 2,24%.

Ejemplo 3

Se fundieron 181,94 g (0,728 mol) de diisocianato II en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 50°C. Se añadió al diisocianato fundido con agitación una mezcla, deshidratada antes a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de 659 g (0,165 mmol) de poliéter C y 659 g (0,11 mol) de poliéter D de modo que la temperatura permaneciera constante a 50°C. Después de terminada la adición de la mezcla de poliéteres, se calentó la mezcla de reacción a 70°C y se volvió a agitar a esta temperatura hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 20 horas un contenido constante de NCO de 2,27%

ES 2 308 344 T3

(teórico: 2,24%). Después, se redujo la temperatura a 60°C y se añadieron 10 g de toluenosulfonilisocianato, se volvió a agitar durante 15 minutos y entonces se envasó el producto. El producto final presentaba un contenido de NCO de 2,20%.

5

Ejemplo 4

Se fundieron 151,08 g (0,604 mol) de diisocianato III en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 50°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación en primer lugar 0,15 g de DBTL y a continuación una mezcla, deshidratada anteriormente a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de 674,5 g (0,169 mol) de poliéter C y 674,5 g (0,112 mol) de poliéter D de modo que la temperatura no subiera de 50°C. Después de completada la adición de la mezcla de poliéteres, se calentó la mezcla de reacción a 70°C y se volvió a agitar a esta temperatura hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 5 horas un contenido constante de NCO de 1,44% (teórico: 1,50%). Después, se redujo la temperatura a 60°C y se desactivó el catalizador mediante la adición de 120 ppm de cloruro de benzoílo. Después, se añadieron 12 g de toluenosulfonilisocianato, se volvió a agitar durante 15 minutos y entonces se envasó el producto. El producto final presenta un contenido de NCO de 1,50%.

20 Ejemplo 5

Se fundieron 202,25 g (0,809 mmol) de diisocianato IV en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 50°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación en primer lugar 0,2 g de DBTL y a continuación 1.797,75 g (0,3 mol) del poliéter D, deshidratado anteriormente a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de modo que la temperatura permaneciera constante a 50°C. Después de completada la adición del poliéter, se calentó la mezcla de reacción a 70°C y se volvió a agitar a esa temperatura hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 3 horas un contenido constante de NCO de 1,49% (teórico: 1,51%). Después, se redujo la temperatura a 60°C y se desactivó el catalizador mediante la adición de 120 ppm de cloruro de benzoílo. Después, se añadieron 15,76 g de toluenosulfonilisocianato, se volvió a agitar durante 15 minutos y entonces se envasó el producto. El producto final presentaba un contenido de NCO de 1,49%.

Ejemplo 6

35 *Fabricación de un prepolímero de sellante en un proceso de dos etapas*

1ª Etapa

Fabricación de un producto preliminar NCO-funcional

40

Se fundieron 395 g (1,58 mol) de diisocianato IV en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 50°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación en primer lugar 0,14 g de DBTL y a continuación 1.000 g (0,25 mol) del poliéter C, deshidratado anteriormente a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de modo que la temperatura permaneciera constante a 50°C. Después de completada la adición del poliéter, se calentó la mezcla de reacción a 70°C y se volvió a agitar a esa temperatura hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 4 horas un contenido constante de NCO de 7,58% (teórico: 8,0%). Después, se enfrió el producto preliminar a temperatura ambiente y se envasó.

2ª Etapa

50

Fabricación de un prepolímero de sellante usando el producto preliminar fabricado anteriormente

Se dispusieron 712,9 g del producto preliminar fabricado en la primera etapa en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 50°C. Para ello, se añadieron en primer lugar con agitación 0,13 g de DBTL y a continuación una mezcla, deshidratada anteriormente a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de 387,7 g (0,097 mol) de poliéter C y 899,4 g (0,15 mol) de poliéter D de modo que la temperatura no subiera de 50°C. Después de completada la adición de la mezcla de poliéteres, se calienta la mezcla de reacción a 70°C y se vuelve a agitar a esa temperatura hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 3,5 horas un contenido constante de NCO de 1,26% (teórico: 1,50%). Después se reduce la temperatura a 60°C, se desactiva el catalizador mediante la adición de 240 ppm de cloruro de benzoílo y entonces se envasa el producto. El producto final presenta un contenido de NCO de 1,26%.

65 Ejemplo comparativo 1

Se fundieron 133,37 g (0,533 mol) de diisocianato I en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 85°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación en primer lugar 0,075 g de cloruro de benzoílo y a continuación una mezcla, deshidratada anteriormente

ES 2 308 344 T3

a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de 580,13 g (0,145 mol) de poliéter B y 278,44 g (0,058 mol) de poliéter A, de modo que la temperatura permaneciera constante a 85°C. Después, se volvió a agitar la mezcla de reacción a 85°C hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 8 horas un contenido constante de NCO de 2,48% (teórico: 2,56%). Después se redujo la temperatura a 50°C y se añadieron 8 g de toluenosulfonilisocianato, se volvió a agitar durante 15 minutos y entonces se envasó el producto. El producto final presentaba un contenido de NCO de 2,48%.

Ejemplo comparativo 2

Se fundieron 149,75 g (0,599 mol) de diisocianato I en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 50°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación en primer lugar 0,06 g de cloruro de benzoílo y a continuación 843,93 g (0,176 mol) de poliéter A, que se había deshidratado anteriormente a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de modo que la temperatura permaneciera constante a 50°C. Después de terminada la adición del poliéter, se calentó la mezcla de reacción a 70°C y se volvió a agitar a esa temperatura, hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 14 horas un contenido constante de NCO de 2,84% (teórico: 2,83%). Después se redujo la temperatura a 60°C, se añadieron 6,64 g de toluenosulfonilisocianato y a continuación 248,95 g de Mesamoll®, se volvió a agitar durante 15 minutos y se envasó entonces el producto. El producto final presentaba un contenido de NCO de 2,24%.

Ejemplo comparativo 3

Se fundieron 181,94 g (0,728 mol) de diisocianato I en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 50°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación una mezcla, deshidratada anteriormente a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de 659 g (0,165 mol) de poliéter C y 659 g (0,11 mol) de poliéter D de modo que la temperatura permaneciera constante a 50°C. Después de completada la adición de la mezcla de poliéteres, se calentó la mezcla de reacción a 70°C y se volvió a agitar a esa temperatura hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 15 horas un contenido constante de NCO de 2,24% (teórico: 2,24%). Después se redujo la temperatura a 60°C y entonces se añadieron en primer lugar 10 g de toluenosulfonilisocianato y a continuación 377,5 g de Mesamoll®, se volvió a agitar durante 15 minutos y entonces se envasó el producto. El producto final presentaba un contenido de NCO de 1,86%.

Ejemplo comparativo 4

Se fundieron 40,29 g (0,161 mol) de diisocianato I en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 50°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación en primer lugar 4 mg de DBTL y a continuación una mezcla, deshidratada anteriormente a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de 179,86 g (0,045 mol) de poliéter C y 179,86 g (0,03 mol) de poliéter D, de modo que la temperatura no subiera de 50°C. Después de completada la adición de la mezcla de poliéteres, se calentó la mezcla de reacción a 70°C y se volvió a agitar a esa temperatura hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 2 horas un contenido constante de NCO de 1,41% (teórico: 1,50%). Después, se redujo la temperatura a 60°C y se desactivó el catalizador mediante la adición de 120 ppm de cloruro de benzoílo. Después, se añadieron 3,04 g de toluenosulfonilisocianato, se volvió a agitar durante 15 minutos y se envasó entonces el producto. El producto final presentaba un contenido de NCO de 1,41%.

Ejemplo comparativo 5

Se fundieron 40,29 g (0,161 mol) de diisocianato I en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 50°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación una mezcla, deshidratada anteriormente a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de 179,86 g (0,045 mol) de poliéter C y 179,86 g (0,03 mol) de poliéter D de modo que la temperatura no subiera de 50°C. Después de completada la adición de la mezcla de poliéteres, se calienta la mezcla de reacción a 70°C y se vuelve a agitar a esa temperatura, hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 28 horas un contenido constante de NCO de 1,52% (teórico: 1,50%). Después, se reduce la temperatura a 60°C y se añaden 2,64 g de toluenosulfonilisocianato durante 15 minutos y entonces se envasa el producto. El producto final presenta un contenido de NCO de 1,52%.

Ejemplo comparativo 6

Se fundieron 101,7 g (0,407 mol) de diisocianato IV en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 70°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación en primer lugar 22 mg de DBTL y a continuación una mezcla, deshidratada anteriormente a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de 94,64 g (0,22 mol) de poliéter E y 23,66 g (0,0039 mol) de poliéter D de modo que la temperatura no subiera de 70°C. Después de completada la adición de la mezcla de poliéteres, se vuelve a agitar

la mezcla de reacción a esa temperatura, hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 4,5 horas un contenido constante de NCO de 6,7% (teórico: 6,9%). Después, se reduce la temperatura a 60°C, se desactiva el catalizador mediante la adición de 33 ppm de cloruro de benzoílo y entonces se envasa el producto. El producto final presenta un contenido de NCO de 6,7%.

5

Ejemplo comparativo 7

Se fundieron 490,09 g (1,96 mol) de diisocianato IV en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 70°C. Se añadieron al diisocianato fundido con agitación en primer lugar 0,15 g de DBTL y a continuación una mezcla, deshidratada anteriormente a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de 807,95 g (1,105 mol) de poliéter F y 201,95 g (0,034 mol) de poliéter D de modo que la temperatura no subiera de 70°C. Después de terminada la adición de la mezcla de poliéteres, se vuelve a agitar la mezcla de reacción a esa temperatura, hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 4,5 horas un contenido constante de NCO de 4,74% (teórico: 4,87%). Después, se reduce la temperatura a 60°C, se desactiva el catalizador mediante la adición de 120 ppm de cloruro de benzoílo y se envasa entonces el producto. El producto final presenta un contenido de NCO de 4,74%.

Ejemplo comparativo 8

Se fundieron 197,5 g (0,79 mol) de diisocianato II en un matraz de vidrio calentable y enfriable que estaba dotado con un agitador y un embudo de decantación a una temperatura de 50°C. Se añadió al diisocianato fundido con agitación una mezcla, deshidratada anteriormente a una temperatura de 100°C y un vacío de 1,5 kPa, de 1042 g (0,261 mol) de poliéter C y 260,5 g (0,0434 mol) de poliéter D de modo que la temperatura permaneciera constante a 50°C. Después de terminada la adición de la mezcla de poliéteres, se calentó la mezcla de reacción a 70°C y se volvió a agitar a esa temperatura, hasta alcanzar después de un tiempo de reacción de 20 horas un contenido constante de NCO de 2,57% (teórico: 2,61%). Después, se redujo la temperatura a 60°C y se añadieron 12 g de toluenosulfonilisocianato, se volvió a agitar durante 15 minutos y se envasó entonces el producto. El producto final presentaba un contenido de NCO de 2,60%.

Fabricación de muestras para la determinación de las propiedades mecánicas

Se amasaron en una amasadora de paletas cruzadas 240 g de Mesamoll®, 405 g de Omya BLP 3 (carbonato de calcio (carga)), compañía Omya GmbH, 50968 Colonia, Alemania), así como 170 g de aglutinante de los correspondientes ejemplos con 21 g de Desmodur® VH 20 (poliisocianato-semiprepolímero basado en MDI, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) y 45 g de Wacker HDK N 20 (sílice pirogénica, Wacker Chemie GmbH, 81737 Múnich, Alemania) a vacío dinámico durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 100 g adicionales del aglutinante respectivo, 5,4 g de Dynasylan GLYMO (glicidil-3-(trimetoxisilil)propiléter, Degussa AG, 60287 Frankfurt am Main, Alemania) y 2,7 g de Dabco T-12N (dilauro de dibutilestano, Air Products, 3502 GD Utrecht, Holanda). Se amasó la mezcla durante 20 minutos a vacío estático y a continuación se eliminó el aire mediante la aplicación temporal de un vacío dinámico.

Se envasaron las mezclas así generadas en cartuchos de aluminio y se procesaron el día siguiente hasta membranas de aprox. 2 mm de grosor. Se endurecieron las membranas a continuación durante 14 días a temperatura ambiente.

Discusión de los resultados

50

Como ha de reconocerse por los resultados reunidos en las tablas 1 y 2, los prepolímeros fabricados a base de 2,4'-MDI puro (ejemplos 1, 2 y 3), en comparación con los productos basados en 4,4'-MDI (Desmodur® 44 M) (ejemplos comparativos 1, 2 y 3), presentan una viscosidad reducida aproximadamente a la mitad. En la comparación, ha de observarse que el ejemplo 3 no contiene Mesamoll en contraposición con el ejemplo comparativo 3. Al mismo tiempo, se modificaron sólo insignificamente las propiedades mecánicas de los sellantes fabricados con los distintos prepolímeros. Así, los sellantes basados en 2,4'-MDI presentan, a valores de tensión comparables (100% de módulo) y durezas Shore A comparables, un alargamiento de rotura insignificamente mayor.

Si se elige una relación de equivalentes de NCO/OH < 2,0 y se utiliza durante la fabricación de prepolímero adicionalmente, por ejemplo, DBTL como catalizador (ejemplo 4), se obtiene un prepolímero que contiene grupos NCO que, en comparación con el producto basado en 4,4'-MDI (Desmodur® 44 M) (ejemplos comparativos 4 y 5), presenta además de una viscosidad drásticamente reducida (factor de 20 o 3) también un contenido residual de monómero <0,3%. Con uno de dichos prepolímeros, pueden fabricarse sellantes endurecibles por la humedad no etiquetados con contenidos residuales de monómero <0,1%. Las propiedades mecánicas de estos sellantes se encuentran a un nivel similar al del ejemplo 3, cuyo prepolímero se había fabricado con la misma mezcla de polioles pero con una relación de equivalentes de NCO/OH > 2,0 y sin catálisis con DBTL, y por tanto presenta un contenido residual de monómeros superior al 0,3%.

ES 2 308 344 T3

Si se utilizan para la fabricación de prepolímeros mezclas de polioles que están compuestas por más de un 70% en peso de poliéteres de cadena corta (masas moleculares < 1.000 g/mol), entonces se obtienen productos que son sólidos a temperatura ambiente (ejemplo comparativo 6) o que presentan viscosidades muy altas (ejemplo comparativo 7) en comparación con los productos según la invención. Adicionalmente, los contenidos de MDI monomérico libre a un índice de 1,8 y con catálisis con DBTL son claramente mayores de un 0,3% en peso, mientras que en los productos según la invención a igual índice y con catálisis con DBTL, los contenidos residuales de monómero proporcionan <0,3% en peso. También las propiedades mecánicas del sellante fabricado con el prepolímero del ejemplo comparativo 7 son insuficientes. La dureza Shore A es claramente demasiado alta frente a los sellantes fabricados a partir de los prepolímeros según la invención, mientras que el alargamiento de rotura es totalmente insuficiente para un sellante con sólo un 21% (los sellantes según la invención presentan alargamientos de rotura entre aprox. 330% y aprox. 530%). Adicionalmente, el sellante fabricado a partir del ejemplo comparativo 7 muestra una fuerte exudación del plastificante contenido en la formulación de sellante, con lo que se obtiene un producto altamente pegajoso. Los sellantes fabricados a partir de los prepolímeros según la invención no muestran en cambio exudación del plastificante. Estos productos son totalmente no adhesivos después de 1 a 7 días. Que las malas propiedades mecánicas del sellante fabricado a partir del ejemplo comparativo 7 no están causadas por la alta proporción de poliéter trifuncional, sino por la alta proporción de segmento duro (causada por el poliéter de bajo peso molecular), lo muestra el ejemplo 5 según la invención, que está basado exclusivamente en un poliéter trifuncional. Con el prepolímero del ejemplo 5, pueden formularse sellantes con buenas propiedades mecánicas. Los prepolímeros para cuya fabricación se utilizan mezclas de polioles que están compuestas por más de un 70% en peso de poliéteres de cadena corta (masas moleculares < 1000 g/mol), son así inadecuados para la formulación de sellantes.

TABLA 1

Comparación de viscosidad a 23°C en mPa.s

Aglutinante	Viscosidad	Contenido residual de monómeros
Ejemplo 1	9.740 mPa.s	3,1% en peso
Ejemplo 2	9.785 mPa.s	2,7% en peso
Ejemplo 3	14.225 mPa.s	2,1% en peso
Ejemplo 4	24.800 mPa.s	0,1% en peso
Ejemplo 5	66.300 mPa.s	<0,1% en peso
Ejemplo 6, 1ª etapa	3.410 mPa.s	17,6% en peso
Ejemplo 6, 2ª etapa	66.500 mPa.s	<0,1% en peso
Ejemplo comparativo 1	23.600 mPa.s	3,7% en peso
Ejemplo comparativo 2	23.650 mPa.s	3,1% en peso
Ejemplo comparativo 3 (antes de la adición de Mesamoll)	38.200 mPa.s	No determinado
Ejemplo comparativo 3 (después de la adición de Mesamoll)	18.525 mPa.s	2,3% en peso
Ejemplo comparativo 4	496.000 mPa.s	1,4% en peso
Ejemplo comparativo 5	76.800 mPa.s	1,4% en peso
Ejemplo comparativo 6	No medible (>>106 mPa.s)	0,8% en peso
Ejemplo comparativo 7	135.000 mPa.s	0,5% en peso
Ejemplo comparativo 8	11.300 mPas	2,6% en peso

ES 2 308 344 T3

TABLA 2

Comparación de las propiedades mecánicas

Formulación basada en	Shore A	Resistencia a la tracción [N/mm ²]	Alargamiento de rotura [%]	Valor de tensión al 100% [N/mm ²]
Ejemplo 1	42	1,4	533	0,8
Ejemplo 2	54	2,7	343	1,2
Ejemplo 3	53	2,6	646	1,2
Ejemplo 4	49	2,3	610	1,1
Ejemplo 5	56	2,8	330	1,2
Ejemplo 6, 2ª etapa	52	3,7	606	1,0
Comparación 1	45	1,2	458	0,8
Comparación 2	54	2,1	248	1,2
Comparación 3	51	3,5	626	1,1
Comparación 7	82	2,5	21	No medible
Comparación 8	53	1,2	70	No medible

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la fabricación de prepolímeros basados en MDI exentos de grupos éster de ácido carboxílico con viscosidades de cizallamiento < 100.000 mPa·s a 23°C, mediante la reacción de

A) un isocianato que es un tipo de MDI con al menos un 95% en peso de 2,4'-MDI, con

10 B) una mezcla de polioléteres de

b1) al menos un polioléter de un peso molecular medio numérico M_n de 2.000 a 20.000 g/mol y una funcionalidad OH media de 3 a 8 y

15 b2) eventualmente otros polioléteres con pesos moleculares medios numéricos mayores de 2.000 g/mol,

en el que la proporción de b1) en B asciende al menos a un 30% en peso, y B) está compuesto así por b1) y b2) de modo que resulte una funcionalidad total referida a los grupos OH > 2 y un peso molecular numérico medio M_n de 3.000 a 20.000 g/mol.

20 2. Procedimiento para la fabricación de prepolímeros basados en MDI exentos de grupos éster de ácido carboxílico según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación de NCO/OH asciende a 1,4-1,9.

3. Procedimiento para la fabricación de prepolímeros basados en MDI exentos de grupos éster de ácido carboxílico según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se utiliza en A) como isocianato exclusivamente aquellos del grupo de difenilmetanodiisocianato con un contenido de 2,4'-MDI de al menos un 97,5% en peso y un contenido de 2,2'-MDI de como máximo un 0,25% en peso.

30 4. Procedimiento para la fabricación de prepolímeros basados en MDI exentos de grupos éster de ácido carboxílico según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se utilizan en b1) exclusivamente polioléteres con pesos moleculares numéricos medios de 2.000 a 15.000 g/mol y funcionalidades OH medias de 3 a 4.

5. Procedimiento para la fabricación de prepolímeros basados en MDI exentos de grupos éster de ácido carboxílico según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se utilizan en b2) exclusivamente polioléteres difuncionales con pesos moleculares medios numéricos de 2.000 a 18.000 g/mol.

35 6. Procedimiento para la fabricación de prepolímeros basados en MDI exentos de grupos éster de ácido carboxílico según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se utilizan en b1) y b2) exclusivamente polioléteres con proporciones de óxido de etileno de 0 a 15% en peso.

40 7. Prepolímeros basados en MDI exentos de grupos éster de ácido carboxílico obtenibles según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1-6.

8. Prepolímeros basados en MDI exentos de grupos éster de ácido carboxílico según la reivindicación 7, **caracterizados** porque presentan en forma exenta de disolvente contenidos residuales de monómero de metilendifenildiisocianatos menores de un 0,15% en peso y viscosidades de cizallamiento de 5.000-70.000 mPa·s a 23°C.

9. Uso de los prepolímeros basados en MDI exentos de grupos éster de ácido carboxílico según la reivindicación 7 u 8 para la fabricación de adhesivos y/o sellantes endurecibles por la humedad.

50

55

60

65