

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 830 325**

51 Int. Cl.:

C08G 18/67	(2006.01)	C04B 111/00	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)		
C08G 18/28	(2006.01)		
C04B 103/32	(2006.01)		
A61F 13/00	(2006.01)		
C04B 24/28	(2006.01)		
C04B 26/16	(2006.01)		
C08G 18/48	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C04B 103/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2016 PCT/EP2016/062374**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2016 WO16193302**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2016 E 16726316 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2020 EP 3303438**

54 Título: **Prepolímeros terminados en vinilo con baja viscosidad y buena solubilidad en agua**

30 Prioridad:

03.06.2015 EP 15170539

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2021

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar , CH**

72 Inventor/es:

**HAUFE, MARKUS y
HUG, MAX**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 830 325 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 terminados en vinilo con baja viscosidad y buena solubilidad en agua

5 **Campo técnico**

La invención se refiere al uso de prepolímeros terminados en vinilo basados en poliéteres, como agente de inyección o componente de un agente de inyección para el sellado de construcciones, túneles o minas, preparándose los prepolímeros terminados en vinilo mediante la reacción de poliéteres con grupos funcionales reactivos con respecto a isocianato con isocianatos con una funcionalidad isocianato media en el intervalo de 2,4 a 3,5 y compuestos de vinilo, los cuales también presentan un grupo funcional reactivo con respecto a isocianato, presentándose los poliéteres en determinadas proporciones con respecto a los compuestos de vinilo, la suma de las cantidades molares de los poliéteres y compuestos de vinilo con respecto a grupos isocianato y la proporción de los poliéteres en los prepolímeros terminados en vinilo. La presente invención se refiere además de ello a procedimientos para la preparación de un agente de inyección comprendiendo la preparación de un prepolímero terminado en vinilo, así como a su uso para la preparación de agentes superabsorbentes y agentes plastificantes de hormigón.

Estado de la técnica

Los sistemas de endurecimiento radical convencionales se estructuran por regla general a partir de monómeros, tales como compuestos de alilo, vinílicos, metacrílicos y acrílicos. En la preparación de sistemas hidrófilos se usan monómeros, los cuales presentan grupos hidrófilos, por ejemplo en forma de grupos hidróxilo o amonio. En caso de prepararse polímeros hidrófilos directamente a través de polimerización radical, es decir, no a través del rodeo de una polimerización de monómeros de éster y su posterior saponificación dando lugar a alcoholes, se usan a menudo monómeros como (met)acrilatos de hidroxialquilo, ácido (met)acrílico o polialquilenglicoles, cuyas funciones hidroxil terminales están modificadas con (met)acrilatos. Un ejemplo de este tipo de polialquilenglicol-(met)acrilatos son en particular polietilenglicol-dimetacrilatos, los cuales presentan tras una polimerización propiedades ventajosas como agente sellante con respecto a agua. Un ejemplo del uso de polialquilenglicol-(met)acrilatos se encuentra en el documento EP 2 164 881 B1, en el cual se proponen agentes sellantes basados en polietilenglicol-dimetacrilatos con un peso molecular promedio de más de 5000 g/mol. En comparación con correspondientes agentes sellantes basados en polietilenglicoles con peso molecular más bajo, los agentes sellantes reivindicados han de caracterizarse por una capacidad de hinchamiento mejorada y un mayor alargamiento de rotura.

En las aplicaciones de inyección son indispensables viscosidades lo más bajas posibles, dado que los monómeros han de llevarse a través de accesos estrechos al lugar de aplicación deseado, y han de rellenar también en la medida de lo posible por completo un espacio hueco a llenar. Esto tiene validez en particular para usos de sellado de grietas, en cuyo caso el material introducido ha de distribuirse por ranuras muy estrechas. Mientras que los monómeros como (met)acrilatos de hidroxialquilo o ácido (met)acrílico presentan una viscosidad correspondientemente baja, la viscosidad de compuestos de polietilenglicol-di(met)acrilatos aumenta con masas moleculares de > 500 Mn fuertemente, lo cual influye negativamente en su adecuación para aplicaciones de inyección. A pesar de esta desventaja, los compuestos de polietilenglicol-di(met)acrilatos se usan también en aplicaciones de inyección, dado que estos monómeros pueden hacerse reaccionar dando lugar a polímeros con capacidad de hinchamiento.

En el estado de la técnica se preparan compuestos de polietilenglicol-di(met)acrilatos por regla general mediante transesterificación de ésteres de (met)acrilatos de fácil acceso o mediante esterificación directa de polietilenglicoles. La preparación a través de una transesterificación, en cuyo caso se escinde un grupo de alcohol, conlleva no obstante la desventaja de que un producto de reacción de este tipo ha de registrarse de acuerdo con REACh, lo cual conlleva una pérdida de tiempo y costes adicionales. Para evitar un registro REACh, el producto secundario bien es cierto que puede separarse (en el caso de la transesterificación de metacrilato de metilo con polietilenglicol resulta por ejemplo metanol como producto secundario, que puede eliminarse en presión negativa), pero también esto va unido sin embargo a un paso de procesamiento adicional y de este modo a costes más altos.

En el caso de una esterificación directa de un polietilenglicol con un anhídrido vinílico se produce la aparición de productos secundarios, dado que por ejemplo al usarse un anhídrido de ácido se libera un anión de ácido como grupo de salida. Este tipo de productos secundarios son por una parte obligatorios en registro de acuerdo con REACh, por otra parte han de separarse no obstante también del producto obtenido y o bien elaborarse o eliminarse. Una separación puede evitarse en caso de uso de un anhídrido cíclico (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico). Tras transesterificación queda no obstante una función de ácido en el producto, de modo que los prepolímeros resultantes son relativamente polares. Esto por su parte puede no ser deseado en los polímeros preparados a partir de los prepolímeros.

Además de la esterificación o transesterificación pueden prepararse prepolímeros hidrófilos con funciones vinilo terminales también a través de reacciones NCO/OH o NCO/NH. Es concebible por ejemplo una transesterificación de polieterpolioles o poliéteres con funciones amino terminales con un excedente de diisocianato, y la subsiguiente reacción de los poliéteres modificados con isocianato con un compuesto de alcohol o aminas insaturado. En la

preparación de prepolímeros terminados en vinilo a través de una reacción NCO/OH ha resultado problemática no obstante, la relativamente alta reactividad de los grupos OH terminales en el polietilenglicol, que conduce a que reacciones precisas y estequiométricas sean posibles solo con gran esfuerzo o ni siquiera lo sean. Como consecuencia se produce en una determinada medida siempre una prolongación de cadena, lo cual tiene un efecto desventajoso en la viscosidad de los prepolímeros preparados.

Un principio descrito en el estado de la técnica para la reducción de la viscosidad de diacrilatos de polietilenglicol consiste en usar en lugar de dioles de polietilenglicol puros, copolímeros en bloque basados en polietilenglicol y polipropilenglicol. A través de la proporción de polipropilenglicol se produce una reducción de la viscosidad, la cual se vuelve mayor, cuanto mayor es la proporción de polipropilenglicol en el copolímero. Es desventajoso en este principio no obstante, que al aumentar la proporción de polipropilenglicol, se influye negativamente en la solubilidad en agua de los prepolímeros resultantes. Un problema adicional consiste en que este tipo de prepolímeros actúan como agentes tensioactivos, debido a lo cual pueden producirse durante el uso final espumas indeseadas. Además de ello, también los copolímeros en bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol mencionados son a menudo tan reactivos, que durante la reacción con isocianatos se forman prepolímeros de relativamente alta viscosidad. Otra desventaja consiste en que la proporción de polipropileno tiene efectos negativos en la capacidad de hinchamiento de los prepolímeros polimerizados.

El documento EP 2 581 396 describe un procedimiento para la preparación de (met)acrilatos de uretano de baja viscosidad, diluibles en agua, los cuales pueden obtenerse mediante reacción de poliisocianatos oligoméricos, polioxialquilenmonooles, (met)acrilatos de hidroxialquilo y polioxialquilenpolioles basados en moléculas iniciadoras con al menos tres funcionalidades hidroxilo, que parcialmente mediante reticulación con ácido (met)acrílico se han hecho reaccionar de tal modo que a modo de promedio quedan de 0,2 a 1,5 funcionalidades hidroxilo. Los (met)acrilatos de uretano diluibles en agua que se han descrito han de poder usarse en particular como agentes de revestimiento, dado que su viscosidad puede ajustarse de modo variable mediante la adición de agua.

El documento JP 2003-201331 A describe composiciones de revestimiento endurecibles mediante radiación, que contienen derivados de poliisocianato de compuestos de poliisocianato, derivados específicos de polioxialquilenenglicol y (met)acrilatos conteniendo grupos hidroxilo. A través de la reacción de isocianato los derivados de polioxialquilenenglicol y (met)acrilatos conteniendo grupos hidroxilo están ligados de forma covalente a los poliisocianatos.

El documento WO 2007/063027 describe poliisocianatos que pueden emulsionar en agua endurecibles mediante radiación, basados en productos de transesterificación de di- o poliisocianatos orgánicos, compuestos con un grupo funcional reactivo con respecto a isocianato y polimerizable radicalmente, así como un compuesto con un grupo reactivo con respecto a isocianato y un grupo dispersante activo saturado. Con este tipo de poliisocianatos han de poder prepararse revestimientos de superficie con dureza, resistencia a rayado, resistencia a los agentes químicos, adhesión y elasticidad mejorados.

Con estos antecedentes existe una demanda de prepolímeros terminados en vinilo basados en poliéteres, que se caractericen tanto por una viscosidad lo más baja posible, como también una buena solubilidad en agua. La presente invención se ocupa de este problema.

Representación de la invención

Es por lo tanto el objetivo de la presente invención mejorar los prepolímeros terminados en vinilo conocidos del estado de la técnica que se ha descrito anteriormente y en particular proponer prepolímeros, los cuales sean adecuados usados como agente de inyección o componente de un agente de inyección para el sellado de construcciones, túneles o minas y se caractericen en comparación con los sistemas conocidos por una baja viscosidad y una buena solubilidad en agua. Los prepolímeros deberían además de ello, ser estables en solución acuosa durante un periodo de tiempo largo, sin que se produzca una solidificación o polimerización de los materiales. Finalmente los prepolímeros deberían poder producirse a través de reacciones sencillas, en cuyo caso en la medida de lo posible no resulten productos secundarios, los cuales tengan que separarse o eliminarse. A pesar de estas especificaciones, los prepolímeros deberían ser fáciles de modificar para permitir de este modo una adaptación sencilla de las propiedades al fin de uso. En correspondencia con los prepolímeros terminados en vinilo conocidos, los prepolímeros perfeccionados deberían poder polimerizarse de forma radical.

De acuerdo con la invención esto se logra mediante el uso de un prepolímero terminado en vinilo basado en poliéteres como agente de inyección o componente de un agente de inyección para el sellado de construcciones, túneles o minas según la reivindicación 1. La presente invención se ocupa además de ello de procedimientos para la preparación de un agente de inyección comprendiendo la preparación de este tipo de prepolímeros terminados en vinilo, su uso para la preparación de agentes superabsorbentes, así como su uso para la preparación de agentes plastificantes de hormigón, los cuales pueden obtenerse mediante polimerización del prepolímero terminado en vinilo indicado anteriormente, dado el caso con adición de otros monómeros de vinilo.

Según un primer aspecto, la presente invención se refiere al uso de un prepolímero terminado en vinilo basado en

poliéteres, para el sellado de construcciones, túneles o minas, que puede obtenerse mediante reacción

i) de un poliéter con exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos con

ii) al menos un poliisocianato, el cual presenta una funcionalidad isocianato media en el intervalo de 2,4 a 3,5, y

5 iii) al menos un compuesto vinílico, el cual presenta exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos,

encontrándose la proporción molar de poliéter i) con respecto a compuesto vinílico iii) en el intervalo de 3:1 a 1:3 y la proporción de la suma de las cantidades molares de poliéter y compuesto vinílico con respecto a grupos isocianato ii) en el intervalo de 1,5:1 a 1:1,5 y siendo la proporción del poliéter en el prepolímero terminado en vinilo de al menos 30 % en peso y preferentemente de al menos 33 % en peso, referido al peso total de prepolímero.

15 En el caso del "al menos un poliisocianato", el cual presenta una funcionalidad isocianato media en el intervalo de 2,4 a 3,5, la funcionalidad isocianato media se refiere a la funcionalidad isocianato molar media, de los componentes del al menos un isocianato. En caso de consistir el al menos un isocianato, por ejemplo en una mezcla de 1:1 de un diisocianato y un triisocianato, entonces resulta una funcionalidad isocianato media de $0,5 \times 2 + 0,5 \times 3 = 2,5$. En caso de consistir el al menos un isocianato únicamente en triisocianatos, resulta una funcionalidad isocianato media de $1 \times 3 = 3,0$. En caso de tratarse en el caso del al menos un poliisocianato de un poliisocianato, entonces la funcionalidad isocianato molar media es un número entero, es decir, en el presente caso 3,0.

20 En el caso de los "grupos funcionales reactivos con respecto a isocianato" se trata preferentemente de grupos hidroxilo, amino o tiol, de los cuales grupos amino e hidróxilo son particularmente preferentes y grupos hidróxilo los más preferentes.

25 Con "un" grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos se hace referencia a que los mencionados poliéteres o el al menos un compuesto de vinilo han de presentar exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos (es decir, en el sentido de una cantidad). En caso de comprender el al menos un compuesto de vinilo más de un compuesto de vinilo, entonces la indicación "con un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos" ha de entenderse de tal modo que cada uno de los compuestos de vinilo presenta un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos.

30 Quedan abarcados por la denominación "(met)acrilato" en lo sucesivo siempre tanto metacrilatos, como también acrilatos.

35 El peso molecular se refiere en el marco de la presente invención, siempre y cuando no se indique lo contrario, al peso molecular M_w medio en peso, que ha de determinarse convenientemente mediante GPC con la ayuda de estándares adecuados (por ejemplo, poliestireno).

40 En el caso del poliéter, el cual conforma la base del poliéter con un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos, se trata preferentemente de un polialquilenglicol, convenientemente lineal, en cuyo caso a excepción de un grupo OH, todos los demás grupos funcionales reactivos con respecto a isocianatos, presentes antes en el polialquilenglicol, fueron provistos de un grupo tapa y debido a ello desactivados. Puede por ejemplo modificarse un grupo OH dando lugar a un éter, el cual no es reactivo con respecto a isocianatos. De forma análoga puede modificarse un grupo amino dando lugar a uno amido. Para el grupo tapa es decisivo sin embargo únicamente que no presente ningún grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos ni ningún grupo vinilo.

45 En el caso del poliéter se trata preferentemente de un polietilenglicol, polipropilenglicol o de un copolímero o copolímero en bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol. Para copolímeros de polietilenglicol/polipropilenglicol, es válido además de ello, preferentemente cuando éstos presentan una proporción de polipropilenglicol de 60 % en moles o menos y preferentemente 50 % en moles o menos. En el caso del poliéter se trata de manera particularmente preferente de un polietilenglicol. Es preferente además de ello cuando el poliéter es líquido a temperatura ambiente.

50 En el caso del grupo tapa se trata independientemente de ello preferentemente de un grupo alcoxi y de manera particularmente preferente de un grupo metoxi.

55 En lo que se refiere al peso molecular M_w , el poliéter con un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos, no está sometido a limitaciones esenciales, siempre y cuando el poliéter garantice una suficiente solubilidad en agua del prepolímero resultante. Tiene validez no obstante como conveniente, cuando el peso molecular M_w del poliéter se encuentra en el intervalo de 200 a 5000 g/mol, preferentemente de 300 a 2000 g/mol y de manera particularmente preferente de 350 a 1800.

60 Los pesos moleculares de más de 5000 conducen, tal como ya se ha indicado anteriormente, a prepolímeros terminados en vinilo con viscosidades elevadas, mientras que poliéteres con pesos moleculares de menos de 200, forman prepolímeros con solubilidad en agua reducida.

65

El compuesto de vinilo, el cual presenta un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos, puede, tal como se ha descrito anteriormente, ser un compuesto de vinilo, el cual presenta grupos hidroxilo o amino. El al menos un compuesto de vinilo está preferentemente como consecuencia de ello, seleccionado de alcoholes y aminas. Son alcoholes adecuados por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados con un diol, por ejemplo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), (met)acrilato de 3- y 2-hidroxipropilo (HPMA), 1,3-dihidroxipropil-2-(met)acrilato, 2,3-dihidroxipropil-1-(met)acrilato, 2-, 3- o 4-hidroxibutil(met)acrilato e isómeros de hidroxihexil(met)acrilatos. Son adecuados además de ello monoésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, por ejemplo en forma de ácido (met)acrílico, con polietilenglicol o polipropilenglicol, acrilato de 2-hidroxipropilo, aductos de ácidos carboxílicos α,β -insaturados con caprolactona, amidas de ácidos carboxílicos α,β -insaturados con aminoalcoholes, como N-hidroximetil acrilamida o N-hidroxietil acrilamida, así como productos de adición de ellos con óxido de etileno o propileno, éteres vinílicos de alcanol, como por ejemplo, 2-hidroxietilviniléter, 4-vinilbencilalcohol, o alcohol alílico, así como productos de adición de alcohol alílico y óxido de etileno o propileno o p-metilolestireno. Preferentemente se selecciona el monómero de vinilo hidroxifuncional de la clase de los (met)acrilatos de hidroxialquilo. Son alcoholes particularmente preferentes metacrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3- y 2-hidroxipropilo y alcohol alílico. La denominación (met)acrilato de 2-hidroxipropilo comprende a este respecto ambos posibles isómeros de constitución, así como mezclas de ellos. Son aminas adecuadas, aminas primarias basadas en amidas del ácido (met)acrílico con diaminas alifáticas como etilendiamina, 1,3-propolendiamina, así como α,ω -diaminas análogas con 4 a 10 átomos de carbono y alilamina. Son aminas secundarias adecuadas, ésteres del ácido (met)acrílico de aminoalcoholes, como 2-(terc-butilamino)etil (met)acrilato, y amidas del ácido (met)acrílico con aminas, las cuales contienen un grupo amino primario y uno secundario, por ejemplo alquilaminoalquil(met)acrilatos.

El prepolímero preferentemente no contiene además de los componentes de amina y de alcohol mencionados anteriormente, ninguna proporción esencial de otros componentes de alcohol, los cuales se incorporen a través de la reacción de isocianato en el prepolímero. De este modo el prepolímero contiene por ejemplo convenientemente menos de 10 % en peso, en particular menos de 5 % en peso y de manera particularmente preferente menos de 1 % en peso de productos de reacción de polioxialquilenpolioles basados en moléculas iniciadoras con tres o más funcionalidades hidroxilo, en las cuales las funcionalidades hidroxilo se hicieron reaccionar total o parcialmente con ácido metacrílico. Es particularmente preferente cuando el prepolímero consiste esencialmente en los componentes de alcohol y/o amina mencionados anteriormente, así como los poliisocianatos que se mencionan a continuación (es decir, en al menos un 95 % en peso y preferentemente en al menos un 98 % en peso); el prepolímero consiste del modo más preferente en estos componentes.

El al menos un poliisocianato comprende preferentemente un triisocianato alifático, el cual puede formarse también mediante trimerización de un diisocianato alifático. En estos trímeros pueden estar enlazadas las unidades de diisocianato a través de una función de ácido cianúrico, en el cual hay incorporada respectivamente una de las funciones isocianato del diisocianato. Son productos de partida particularmente adecuados para estos trímeros, por ejemplo diisocianatos de alquileno. El poliisocianato comprende de modo particularmente preferente un trímero de diisocianato de hexametileno.

En el marco de la presente invención ha resultado además de ello conveniente cuando en el prepolímero se incluye además de un triisocianato adicionalmente un diisocianato. En el caso de este diisocianato se trata preferentemente de un diisocianato alifático y de manera particularmente preferente de diisocianato de isoforona. Mediante la adición de un diisocianato de este tipo en pequeñas cantidades se evita una solidificación (auto-tixotropización) del prepolímero en caso de dejarse reposar durante un largo tiempo, de modo que el prepolímero preparado puede procesarse sin problemas también tras un almacenamiento largo.

Tal como se ha indicado anteriormente, el poliisocianato presenta una funcionalidad isocianato media en el intervalo de 2,4 a 3,5. Como intervalos preferentes para la funcionalidad isocianato media puede indicarse un intervalo de 2,5 a 3,1 y en particular de 2,7 a 3,0.

La proporción molar del poliéter i) con respecto al compuesto vinílico iii) (o la totalidad de los compuestos vinílicos) se encuentra preferentemente en el intervalo de 2:1 a 1:2, lo cual tiene como consecuencia que en caso de una funcionalidad isocianato media de tres, hayan contenidos promedio al menos 1 compuesto vinílico y al menos un resto de poliéter en el prepolímero. Mediante una proporción más alta de poliéter se realiza en caso de una polimerización una reticulación menor con una proporción más alta de poliéteres en el producto, lo cual tiene como consecuencia una capacidad de hinchamiento mejor del producto en contacto con agua. Para usos, los cuales requieren una capacidad de hinchamiento mayor, puede ajustarse por lo tanto una proporción más alta de poliéteres en el prepolímero. Una proporción más alta de compuesto vinílico iii) conduce frente a ello a una reticulación mayor y como consecuencia a propiedades mecánicas mejoradas. En una forma de realización la proporción molar del poliéter i) con respecto al compuesto vinílico iii) se encuentra en el intervalo de 1:1 a 1:2 y preferentemente en el intervalo de 1:1,5 a 1:2. En una forma de realización alternativa la proporción molar del poliéter i) con respecto al compuesto vinílico iii) se encuentra en el intervalo de 2:1 a 1:1 y preferentemente en el intervalo de 1,5:1 a 2:1.

La proporción de la suma de las cantidades molares de poliéter y compuesto vinílico con respecto a la cantidad molar de grupos isocianato se encuentra, tal como se ha indicado anteriormente, en el intervalo de 1,5:1 a 1:1,5. La

cantidad molar de grupos isocianato se refiere aquí a la cantidad molar de grupos isocianato en la mezcla, y no ha de confundirse con la cantidad molar de poliisocianato. Como preferente puede indicarse un intervalo de 1,2:1 a 1:1,2, y en particular de 1,1:1 a 1:1,1, siendo preferente un ligero excedente de isocianato, como en la proporción de 1:1,03 a 1:1,1, para recoger agua, dado el caso, contenida en los productos de partida.

5 En general la proporción del poliéter en el prepolímero terminado en vinilo debería ser lo suficientemente alta como para garantizar la solubilidad en agua del prepolímero, así como una ventajosa capacidad de hinchamiento. Como proporción mínima de acuerdo con la invención, del poliéter, se indica aquí una proporción de al menos 30 % en peso, referido al peso total del prepolímero, en particular al menos 33 % en peso, preferentemente al menos 35 %
10 en peso y de la manera más preferente al menos 40 % en peso. Por otra parte la proporción del poliéter, referido al peso total del prepolímero, no debería superar un valor de 80 % en peso, pudiendo indicarse como preferentes valores de hasta 70 % en peso y en particular de hasta 60 % en peso.

15 Es posible además de ello, incorporar para la reacción, a través de la cual se obtiene el prepolímero terminado en vinilo, un compuesto aromático o alifático, que presente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos, pero que no se califique ni como poliéter ni como compuesto vinílico. De este modo pueden transformarse por ejemplo mediante adición de aminas o de alcoholes, como etanol o propanol, dado el caso tras la reacción de funcionalidades isocianato excedentes aún presentes, en uretanos, para obtener de este modo un producto completamente libre de isocianato. En caso de prepararse el prepolímero incorporándose los compuestos
20 mencionados anteriormente, entonces durante el cálculo de la suma de las cantidades molares de poliéter y compuesto vinílico, ha de tenerse en consideración también la cantidad molar de estos compuestos.

La cantidad molar de los compuestos aromáticos o alifáticos adicionales debería ser como máximo tan alta como la funcionalidad isocianato media del poliisocianato menos 2. Debido a ello se asegura que el prepolímero obtenido
25 contiene promedio una función vinilo y un resto de poliéter.

Un aspecto adicional de la presente invención se ocupa de procedimientos para la preparación de un agente de inyección comprendiendo la preparación de los prepolímeros terminados en vinilo descritos anteriormente. Un procedimiento de este tipo puede o bien llevarse a cabo secuencialmente, en cuanto que en primer lugar se hace
30 reaccionar uno de los componentes con un grupo funcional reactivo con respecto a isocianato (es decir, el poliéter o el compuesto vinílico) con el al menos un poliisocianato obteniéndose un producto intermedio y añadiéndose a continuación el segundo componente con un grupo funcional reactivo con respecto a isocianato, de modo que este componente puede reaccionar con las funciones isocianato que quedan en el producto intermedio. Es posible no obstante también, hacer reaccionar todos los componentes i) hasta iii) en una reacción en un único recipiente, lo cual debido a la realización de proceso más sencilla y al esfuerzo temporal menor hasta la obtención del producto final, es preferente.

En una forma de realización se trata en el caso del proceso mencionado para la preparación de un agente de inyección comprendiendo la preparación de un prepolímero terminado en vinilo, tal como se ha descrito
40 anteriormente, de un procedimiento, comprendiendo

- i) la adición de al menos un poliisocianato con una funcionalidad isocianato media en el intervalo de 2,4 a 3,5 o bien a un poliéter con exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianato o a al menos un compuesto vinílico, el cual presenta exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos,
- 45 ii) permitir reaccionar los grupos isocianato con los grupos funcionales reactivos con respecto a isocianatos,
- iii) independientemente del componente dispuesto en el paso i), la adición del otro componente al producto de reacción de poliisocianato y el componente dispuesto, y
- iv) dejar reaccionar el producto de reacción de poliisocianato y el componente dispuesto, con el otro componente, donde

50 el "otro componente" es el al menos un compuesto vinílico, el cual presenta un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos, cuando el componente dispuesto en el paso i) es el poliéter con un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos, y a la inversa, y la adición de un iniciador radical y dado el caso otros componentes.

55 En otra forma de realización se trata en el caso del procedimiento mencionado para la preparación de un agente de inyección comprendiendo la preparación de un prepolímero terminado en vinilo, tal como se ha descrito anteriormente, de un procedimiento, comprendiendo

- i) la adición de al menos un poliisocianato con una funcionalidad isocianato media en el intervalo de 2,4 a 3,5 a una mezcla de un poliéter con exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos y al menos un compuesto vinílico, el cual presenta exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos, y
- 60 ii) dejar reaccionar el poliisocianato con el poliéter y el compuesto vinílico.

Los procedimientos mencionados anteriormente pueden optimizarse en relación con la velocidad de reacción que puede alcanzarse, mediante la adición de un catalizador, el cual acelera la reacción de los grupos isocianato con los grupos funcionales reactivos con respecto a isocianatos. Son catalizadores adecuados en este sentido todos los
65

catalizadores conocidos para la formación de uretanos, como aminas terciarias y sales de metal, como sales de estaño, sales de titanio y sales de bismuto. Son catalizadores particularmente adecuados laurato de dibutilestaño y neodecanoato de bismuto.

5 En lo que se refiere a la proporción del catalizador a incorporar, la presente invención no está sometida a ninguna limitación relevante, con la especificación de que la proporción del catalizador debería limitarse a un mínimo de lo requerido. Unas proporciones particularmente adecuadas de catalizador se encuentran en el intervalo de 0,001 a 1 % en peso y preferentemente 0,005 a 0,1 % en peso.

10 Puede ser razonable además de ello añadir a la mezcla de reacción un estabilizador radical para impedir una polimerización prematura del prepolímero terminado en vinilo obtenido. Son estabilizadores adecuados por ejemplo OH-TEMPO (4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil) o monometiléter de hidroquinona.

15 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de un prepolímero terminado en vinilo, tal como se ha descrito anteriormente, como agente de inyección o componente de un agente de inyección para la consolidación de piedra o suelo. De acuerdo con la invención este tipo de agentes de inyección se usan para el sellado de construcciones, túneles o minas. En el marco de este uso se inyecta el prepolímero terminado en vinilo con un iniciador radical (iniciador) y dado el caso otros componentes en un espacio hueco y se polimeriza allí adecuadamente.

20 Además de los prepolímeros terminados en vinilo descritos, el agente de inyección puede contener otros monómeros de vinilo, como en particular (met)acrilatos.

25 Como iniciador radical para la polimerización mencionada pueden usarse iniciadores conocidos para reacciones radicales, como por ejemplo persulfatos de metales alcalinos, persulfatos de amonio y peróxidos de hidrógeno o azobisisobutironitrilo (AIBN) o peróxidos orgánicos como peróxido de dibenzoilo. Cuando el agente de inyección contiene como componente adicional agua, el uso de un catalizador soluble en agua en forma de un persulfato de metal alcalino o de persulfato de amonio es preferente.

30 El iniciador radical se usa habitualmente en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, en particular de 0,05 a 3 % en peso, preferentemente 0,5 a 1,5 % en peso, referido a la totalidad de la composición.

35 Adicionalmente al iniciador radical puede usarse un co-iniciador, el cual se denomina a menudo también como acelerador. Este co-iniciador es en particular una amina terciaria, una sal de metal de transición o un complejo de metal de transición. Las aminas terciarias adecuadas como co-iniciador están seleccionadas en particular del grupo consistente en di- o trialcanolaminas, preferentemente di- o trietanolamina o su mezcla, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-bis(hidroxiálquil)anilina, como N,N-bis(2-hidroxietyl)anilina, N,N-álquihidroxiálquilanilinas, como N-etyl-N-hidroxietyl-anilina, N,N-dimetil-*p*-toluidina, N,N-dietil-*p*-toluidina, N-metil-N-hidroxietyl-*p*-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietyl)-*p*-toluidina, así como N,N-bis(hidroxietyl)-*p*-toluidinas alcóxiladas, *p*-toluidina N-etóxilada, N,N-bis(2-hidroxietyl)-xilidina, N-álquimorfolina y mezclas de ello. Son sales de metales de transición y complejos de metales de transición adecuados, por ejemplo sales y complejos de cobalto, níquel, cobre, manganeso o vanadio.

45 El agente de inyección puede contener además de ello aditivos líquidos, por ejemplo en forma de dispersiones de material plástico acuosas o polietilenglicoles. Con dispersiones de material plástico acuosas se entienden en el presente documento tanto las dispersiones de material plástico, cuyos componentes de material plástico sólidos ya se presentan dispersos en agua antes de la preparación del agente de inyección, como también partes de dispersión de material plástico sólidas, en particular en forma de polvo, que entran en contacto con agua solo una vez se usa el agente de inyección y pueden dispersarse en ella. En dependencia de la forma de realización del agente de inyección se usa la dispersión de material plástico acuosa como sustancia sólida dispersable o como sustancia sólida ya dispersa. Son dispersiones de material plástico acuosas particularmente adecuadas en relación con la presente invención, aquellas basadas en polímeros de (met)acrilato, copolímeros de (met)acrilatos y estireno, copolímeros de estireno y butadieno y copolímeros de acetato de vinilo, etileno y dado el caso un éster vinílico.

50 Adicional o alternativamente puede añadirse al agente de inyección un cemento fino, el cual presenta una finura (determinada mediante residuos de cribado) de cómo máximo $d_{95} \leq 16 \mu\text{m}$, preferentemente $d_{95} \leq 10 \mu\text{m}$ y de la manera más preferente de $d_{95} \leq 6 \mu\text{m}$.

60 El agente de inyección puede contener además de ello, agentes colorantes. Es preferente cuando el agente de inyección no contiene componentes que aumenten la viscosidad, dado que esto puede influir negativamente en la función del agente de inyección. Es particularmente preferente cuando el agente de inyección consiste en los componentes mencionados anteriormente, es decir, el prepolímero, dado el caso agua, iniciador radical, co-iniciador, así como dado el caso dispersiones de material plástico acuosas o polietilenglicoles y/o cemento fino.

65 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un agente de inyección, el cual contiene un prepolímero terminado en vinilo, tal como se ha descrito anteriormente, o consiste en éste, para el sellado por ejemplo de construcciones, túneles o minas, conteniendo el agente de inyección como componentes adicionales un catalizador

y dado el caso los aditivos descritos anteriormente para el correspondiente uso.

5 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un prepolímero terminado en vinilo, tal como se ha descrito anteriormente, para la preparación de agentes superabsorbentes, polimerizándose el prepolímero, dado el caso con otros monómeros de vinilo. Como monómeros de vinilo adicionales se adecuan en particular (met)acrilatos, preferentemente (met)acrilatos iónicos y en particular aniónicos en caso de valor de pH neutral (es decir, pH 7), y de manera particularmente preferente ácido acrílico o ácido metacrílico (éstos se presentan en caso de pH neutral en forma desprotonizada).

10 Otro aspecto de la presente invención se refiere a agentes superabsorbentes, los cuales pueden obtenerse mediante polimerización de un prepolímero terminado en vinilo, tal como se ha descrito anteriormente, dado el caso mediante adición de monómeros de vinilo adicionales, de acuerdo con las indicaciones anteriores.

15 Otro aspecto de la presente invención se refiere finalmente al uso de un prepolímero terminado en vinilo, tal como se ha descrito anteriormente, para la preparación de agentes plastificantes de hormigón, polimerizándose el prepolímero dado el caso con monómeros adicionales. También en este caso se trata en el caso de los monómeros adicionales a incorporar convenientemente de monómeros polares, preferentemente iónicos y en particular aniónicos, que comprenden de manera particularmente preferente ácido acrílico o ácido metacrílico.

20 Un último aspecto de la presente invención se refiere finalmente a un agente plastificante de hormigón, el cual puede obtenerse mediante homopolimerización de un prepolímero terminado en vinilo, tal como se ha descrito anteriormente, o mediante copolimerización de estos prepolímeros terminados en vinilo con otros monómeros de vinilo. En el marco de este aspecto los prepolímeros deberían presentar como promedio solo una función vinilo. En caso de una proporción más alta de funciones vinilo puede producirse una reticulación de los polímeros resultantes, lo cual tiene efectos negativos en las propiedades del polímero como agente plastificante de hormigón. Los monómeros de vinilo que han de incorporarse para la preparación del agente plastificante de hormigón se corresponden con aquellos monómeros de vinilo mencionados anteriormente para el uso del prepolímero terminado en vinilo para la preparación de agentes plastificantes de hormigón.

30 Los prepolímeros presentan con respecto a los prepolímeros conocidos del estado de la técnica basados en poliéteres, la ventaja de una viscosidad baja con al mismo tiempo alta solubilidad en agua. En caso de usarse estos prepolímeros para la preparación de agentes de inyección, entonces a través de la proporción de compuesto de vinilo con respecto a poliéter pueden ajustarse de forma precisa la resistencia mecánica, el alargamiento de rotura, el comportamiento de hinchado y la solubilidad en agua. Los prepolímeros contienen además de ello en proporción con su peso molecular solo pocos enlaces ésteres, lo cual tiene como consecuencia una estabilidad mejorada con respecto a medios alcalinos.

A continuación se ilustra con mayor detalle la presente invención mediante algunos ejemplos.

40 **Ejemplos:**

Determinación de las propiedades relevantes

45 Las viscosidades de los prepolímeros, así como de las soluciones acuosas al 50 % de los prepolímeros, se determinaron a 23 °C con un viscosímetro Physica MCR101 de acuerdo con ISO 3219 con un sistema de medición de cilindro coaxial (con un ángulo de cono de 120°).

50 La apariencia de la solución acuosa al 50 % se determinó a través de inspección ocular. La observación "clara" indica que el prepolímero se había disuelto.

55 El tiempo de gelificación se determinó para una solución acuosa al 50 % del prepolímero (25 g) mediante adición de 0,5 g de una solución al 10 % de persulfato de sodio en agua y 0,25 g de trietanolamina. El tiempo de gelificación se corresponde con el tiempo hasta que pueden verse visualmente primeras estructuras de gel en la solución de reacción.

Materiales usados:

Aduxol VP-6685	Copolímero en bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno con un peso molecular Mw de 2258 y una proporción de óxido de etileno de 41 %, el óxido de etileno forma los bloques finales (Schärer & Schlöpfer AG)
Aduxol VP-11115	Copolímero en bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno con un peso molecular Mw de 1700 y una proporción de óxido de etileno de 50 %, el óxido de etileno forma el bloque central (Schärer & Schlöpfer AG)
Aduxol VP-11122	Copolímero en bloque de óxido de polietileno terminado en monometoxi/óxido de polipropileno con un peso molecular Mw de 500 y una proporción de óxido de etileno de 50 %, el óxido de polietileno está metoxi modificado (Schärer & Schlöpfer AG)

(continuación)

Aduxol VP-11121	Copolímero en bloque de óxido de polietileno terminado en monometoxi/óxido de polipropileno con un peso molecular Mw de 1000 y una proporción de óxido de etileno de 50 %, el óxido de polietileno está metoxi modificado (Schärer & Schlöpfer AG)
Aduxol VP-11132	Copolímero en bloque de óxido de polietileno terminado en monometoxi/óxido de polipropileno con un peso molecular Mw de 500 y una proporción de óxido de etileno de 50 %, el óxido de polipropileno está metoxi modificado (Schärer & Schlöpfer AG)
Aduxol VP-11128	Copolímero en bloque de óxido de polietileno terminado en monometoxi/óxido de polipropileno con un peso molecular Mw de 1000 y una proporción de óxido de etileno de 50 %, el óxido de polipropileno está metoxi modificado (Schärer & Schlöpfer AG)
MPEG500	Polietilenglicol terminado en monometoxi con un peso molecular Mw de 500 (BASF)
Desmodur T80P	Mezcla de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato en proporción 80:20 (Bayer)
Vestanat IPDI	Diisocianato de isoforona (Evonik)
Desmodur N3300	Diisocianato de hexametileno trimerizado (Bayer)
2-fBAEMA	Metacrilato de 2-(terc-butilamino)etilo (BASF)
DBTL	Dilaurato de dibutilestaño, catalizador (Azelis)
OH-TEMPO	4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil, captador de radicales (Evonik)

Pruebas previas

- 5 En pruebas previas se prepararon en primer lugar prepolímeros basados en isocianatos y poliéterdioles (V-1 a V-3). Para ello se hicieron reaccionar los poliéterdioles en una primera etapa con diisocianatos dando lugar a un producto intermedio. En una segunda etapa se añadió entonces metacrilato de hidroxietilo (HEMA), para modificar los grupos isocianato aún presentes con funcionalidades vinilo.
- 10 En las pruebas V-1 y V-3 pudo verse no obstante, ya tras la primera etapa, una polimerización completa del sistema. Al usarse un diisocianato alifático (V-2) en lugar de un diisocianato aromático se obtuvo tras la segunda etapa un producto, el cual presentó una viscosidad de aproximadamente 50000 mPa·s.
- 15 En un segundo principio de prueba se hizo reaccionar un isocianato trifuncional (Desmodur N3300) en primer lugar con metacrilato de hidroxietilo y, en V-4, adicionalmente con MPEG 500. El producto intermedio obtenido se hizo reaccionar en un segundo paso con un poliéter dihidroxifuncional (Aduxol VP-6685) dando lugar al producto final. En las pruebas V-4 a V-6 pudo verse no obstante para los productos obtenidos una viscosidad muy alta de aproximadamente 100,000 mPa·s y más, lo cual indica una proporción significativa de alargamiento de cadena.
- 20 Los resultados de estas pruebas previas, así como las composiciones de los productos, se reproducen en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6
Etapa 1						
Aduxol VP-6685	100	100				
Aduxol VP-11115			100			
MPEG 500				62		
Desmodur T80P	17,5		22,5			
Vestanat IPDI		22,1				
Desmodur N3300				59,4	57,8	122
HEMA				9,8	13	55
Etanol					4,6	
DBTL		0,005		0,01	0,01	0,01
OH-Tempo				0,02	0,02	0,02
Etapa 2						
DBTL	0,005					
OH-TEMPO	0,02	0,02	0,02			
HEMA	13	12,9	16,7			

(continuación)

	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6
Aduxol VP-6685				94	94	185
Propiedades						
Viscosidad del prepolímero [mPa·s]	Mezcla de reacción de la etapa 1 polimerizada	50000	Mezcla de reacción de la etapa 1 polimerizada	99000	250000	340000
Apariencia de la solución acuosa al 50 %	-	Clara	-	Clara	Clara	Clara
Viscosidad como solución acuosa al 50 % [mPa·s]	-	1200	-	3740	38000	15000
Tiempo de gelificación [min]	-	40	-	29	12	7

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

- 5 Las composiciones 1 a 8 se prepararon en cuanto que en una reacción en un único recipiente (composiciones 1 a 7) o en una reacción de dos etapas se hicieron reaccionar diferentes poliéteres funcionalizados de un lado con grupos metoxi con una función hidroxilo con un isocianato trifuncional (Desmodur N3300) y un acrilato hidroxifuncional (metacrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxipropilo (HPMA); composiciones 1 a 7) o un acrilato aminofuncional (metacrilato de 2-(terc-butilamino)etilo; composición 8). Todos los productos mostraron viscosidades en el intervalo de aproximadamente 10.000 a 50.000 mPa·s y presentaron buena capacidad de procesamiento. El tiempo de gelificación de las composiciones obtenidas se encontró en el intervalo de 7 a 30 minutos. Las composiciones exactas, así como sus propiedades determinadas se reproducen en la tabla 2.

Tabla 2

	1	2	3	4	5	6	7	8
Etapas								
Etapas 1								
Aduxol VP-11122	75							
Aduxol VP-11121		143						
Aduxol VP-11132			75					
Aduxol VP-11128				143				
MPEG500					60	75	75	75
Demodur N3300	61	61	61	61	61	61	61	61
HEMA	20,6	20,6	20,6	20,6	24,7	20,6		
HPMA							22,8	
DBTL	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
OH-Tempo	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Etapas 2								
2-tBAEMA								29,3
Propiedades								
Viscosidad del prepolímero [mPa·s]	18000	25000	50000	40000	23000	9250	9550	13600
Apariencia de la solución acuosa al 50 %	Clara	Clara	Clara	Clara	Clara	Clara	Clara	Clara
Viscosidad como solución acuosa al 50 % [mPa·s]	4980	13500	2035	1720	9100	2175	2450	6700
Tiempo de gelificación	7	10	11	30	30	24	22	10

15 Ejemplo 2

- 20 En otros análisis debía comprobarse qué efectos tenía una adición de isocianatos difuncionales en los prepolímeros obtenidos. Como ejemplo de referencia para estos análisis sirvió la composición 5, la cual comprende solo isocianato trifuncional. En las composiciones 9, 10 y 11 se redujo la funcionalidad NCO media a 2,75 o 2,5. En la composición de comparación 7 se continuó reduciendo la funcionalidad NCO media a 2,24. Para esta composición pudo verse no obstante una polimerización completa, de modo que el producto obtenido ya no pudo usarse. Las composiciones 9 a 11 continuaron siendo líquidas también tras 2 meses de almacenamiento a temperatura ambiente, mientras que el prepolímero de acuerdo con la composición 5 se endureció ya tras 2 semanas. No pudo observarse tampoco en el caso de las soluciones al 50 % de las composiciones 9 a 11, aire (en forma de burbujas) en la solución, lo cual fue el caso en la composición de referencia 5.

30 Las composiciones exactas de las muestras analizadas, así como sus propiedades determinadas se reproducen en la siguiente tabla 3.

En otra serie de pruebas se analizó el efecto de diferentes proporciones de MPEG 500 y HEMA en el polímero resultante. Como referencia para estos análisis se usó el ejemplo 6, en el cual la proporción de MPEG 500 con respecto a HEMA fue de 1:1. En los ejemplos 12 y 13 se ajustó esta proporción a 1:2 o 2:1. A este respecto pudo verse que la modificación de la proporción tuvo una influencia solo mínima en las propiedades del prepolímero resultante. En todos los casos se obtuvieron productos con buena capacidad de procesamiento.

5

Tabla 3

	5	9	10	11	V-7	6	12	13
Etapa 1								
MPEG500	60	60	60	50	60	75	100	100
Desmodur N3300	61	45,8	30,5	45,8	15,3	61	122	61
IPDI		8,8	17,6	8,8	26,4			
HEMA	24,7	24,7	24,7	27,5	24,7	20,6	55	13,7
DBTL	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
OH-Tempo	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ø-Funcionalidad NCO	3	2,75	2,5	2,75	2,24	3	3	3
Propiedades								
Viscosidad del prepolímero [mPa·s]	23000	18000	14000	14000	Polimerizado	9250	31000	7600
Apariencia de la solución acuosa al 50 %	Clara	Clara	Lechosa	Opaca	-	Clara	Clara	Clara
Viscosidad como solución acuosa al 50 % [mPa·s]	9100	1400	1000	1350	-	2175	n.b.	3450
Tiempo de gelificación	30	20	25	12	-	24	15	22
n.b. = no determinado								

Ejemplo 3

10

En el marco de este ejemplo debería analizarse en qué medida la preparación de los prepolímeros terminados en vinilo en el marco de un procedimiento secuencial o en un único recipiente tiene efectos en las propiedades obtenidas de los prepolímeros. Para ello se hizo reaccionar en la composición 14 en primer lugar MPEG 500 con un isocianato trifuncional (Desmodur N3300) y se hizo reaccionar el producto obtenido en una segunda etapa con metacrilato de hidroxietilo dando lugar al producto final. En la composición 15 se hizo reaccionar en primer lugar el isocianato trifuncional con metacrilato de hidroxietilo y el producto obtenido se hizo reaccionar a continuación con MPEG 500 dando lugar al producto final. En la composición 12 se hicieron reaccionar todos los componentes entre sí en un procedimiento en un único recipiente. A este respecto pudo verse que la realización exacta del procedimiento tuvo una influencia solo mínima en la viscosidad del producto obtenido (véase la tabla 4). Dado que el procedimiento en un único recipiente esta ligado al esfuerzo temporal más bajo, este procedimiento es preferente para la preparación de los prepolímeros terminados en vinilo.

15

20

Tabla 4

	12	14	15
Etapa 1			
MPEG500	100	100	
Desmodur N3300	122	122	122
HEMA	55		55
DBTL	0,01	0,01	0,01
OH-Tempo	0,02	0,02	0,02
Etapa 2			
HEMA		55	
MPEG500			100
Propiedades			
Viscosidad del prepolímero [mPa·s]	31000	30000	14000

25

REIVINDICACIONES

1. Uso de un prepolímero terminado en vinilo basado en poliéteres, como agente de inyección o componente de un agente de inyección para el sellado de construcciones, túneles o minas, pudiendo obtenerse el prepolímero terminado en vinilo mediante reacción
- 5
- i) de un poliéter con exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos con
 ii) al menos un poliisocianato, el cual presenta una funcionalidad isocianato media en el intervalo de 2,4 a 3,5, y
 iii) al menos un compuesto vinílico, el cual presenta exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos,
- 10
- encontrándose la proporción molar de poliéter i) con respecto a compuesto vinílico iii) en el intervalo de 3:1 a 1:3 y encontrándose la proporción de la suma de las cantidades molares de poliéter y compuesto vinílico con respecto a grupos isocianato ii) en el intervalo de 1,5:1 a 1:1,5 e inyectándose el prepolímero terminado en vinilo con un iniciador radical y dado el caso, otros componentes, en un espacio hueco, **caracterizado por que** la proporción del poliéter en el prepolímero terminado en vinilo es de al menos el 30 % en peso y preferentemente de al menos el 33 % en peso referido al peso total del prepolímero.
- 15
2. Uso según la reivindicación 1, conteniendo el prepolímero menos del 10 % en peso y preferentemente menos del 5 % en peso de productos de reacción de polioxialquilenpolioles basados en moléculas iniciadoras con tres o más funcionalidades hidroxí, en las cuales las funcionalidades hidroxí se hicieron reaccionar total o parcialmente con ácido metacrílico.
- 20
3. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 2, siendo el poliéter con un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos, un polietilenglicol lineal, polipropilenglicol o un co- o copolímero en bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol mezclado, preferentemente un polietilenglicol, el cual por un lado está modificado con un grupo alcoxi, preferentemente un grupo metoxi.
- 25
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, presentando el poliéter con un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos, un peso molecular Mw en el intervalo de 200 a 5000 g/mol, preferentemente 300 a 2000 g/mol.
- 30
5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, estando seleccionado el al menos un compuesto vinílico de alcoholes, preferentemente en forma de alcohol alílico, hidroxietil(met)acrilato e hidroxipropil(met)acrilato, y aminas, preferentemente en forma de metacrilato de 2-(terc-butilamino)etil.
- 35
6. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el al menos un poliisocianato un triisocianato, preferentemente un triisocianato alifático, y de manera particularmente preferente un trímero de diisocianato de hexametileno.
- 40
7. Uso según la reivindicación 6, comprendiendo el al menos un poliisocianato adicionalmente un diisocianato alifático, preferentemente en forma de diisocianato de isofoforona.
- 45
8. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, incorporándose para la reacción adicionalmente iv) un compuesto aromático o alifático, que no ha de calificarse ni como poliéter i) ni como compuesto vinílico iii), que presenta un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos.
9. Procedimiento para la preparación de un agente de inyección comprendiendo la preparación de un prepolímero terminado en vinilo, tal como se indica en una de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo
- 50
- i) la adición de al menos un poliisocianato con una funcionalidad isocianato media en el intervalo de 2,4 a 3,5 o bien a un poliéter con exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos o a al menos un compuesto vinílico, el cual presenta exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos,
 ii) permitir reaccionar los grupos isocianato con los grupos funcionales reactivos con respecto a isocianatos,
 iii) independientemente del componente dispuesto en el paso i), la adición del otro componente al producto de reacción de poliisocianato y el componente dispuesto, y
 iv) dejar reaccionar el producto de reacción de poliisocianato y el componente dispuesto, con el otro componente,
- 55
- siendo el otro componente el al menos un compuesto vinílico, el cual presenta un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos, cuando el componente dispuesto en el paso i) es el poliéter con un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos, y a la inversa, y la adición de un iniciador radical y dado el caso, otros componentes.
- 60
10. Procedimiento para la preparación de un agente de inyección comprendiendo la preparación de un prepolímero terminado en vinilo, tal como se indica en una de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo
- 65
- i) la adición de al menos un poliisocianato con una funcionalidad isocianato media en el intervalo de 2,4 a 3,5 a una mezcla de un poliéter con exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos y al menos un

compuesto vinílico, el cual presenta exactamente un grupo funcional reactivo con respecto a isocianatos,
ii) dejar reaccionar el poliisocianato con el poliéter y el compuesto vinílico.

- 5 11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, añadiéndose para la reacción de los grupos isocianato con los grupos funcionales reactivos con respecto a isocianatos, un catalizador, preferentemente en forma de laurato de dibutilestaño, que se usa preferentemente con una proporción en el intervalo de 0,001 a 1 % en peso, referido al peso total de la mezcla de reacción.
- 10 12. Uso de un prepolímero terminado en vinilo, tal como se indica en una de las reivindicaciones 1 a 8, para la preparación de agentes superabsorbentes, polimerizándose el prepolímero, dado el caso, con monómeros de vinilo adicionales.
- 15 13. Uso de un prepolímero terminado en vinilo, tal como se indica en una de las reivindicaciones 1 a 8, para la preparación de agentes plastificantes de hormigón, polimerizándose el prepolímero, dado el caso, con monómeros adicionales.
14. Agente de inyección para sellar construcciones, túneles o minas, comprendiendo un prepolímero terminado en vinilo, tal como se indica en una de las reivindicaciones 1 a 8, un iniciador radical y dado el caso, un co-iniciador.