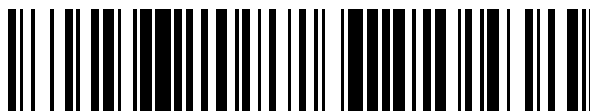


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 507 765**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/58 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

E21B 36/00 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2011 E 11725942 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2585509**

54 Título: **Piezas recubiertas y su uso**

30 Prioridad:

24.06.2010 EP 10305677

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

15.10.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred Nobel Strasse 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

KRAUSE, JENS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 507 765 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

Piezas recubiertas y su uso

La invención se refiere a piezas recubiertas con poliuretanos y a su uso, preferentemente en el mar.

5 En el aislamiento/aislamiento de piezas/elementos tales como tubos, elementos de conexión, instalaciones de transporte, en particular en tubos submarinos, se utilizan poliuretanos. El recubrimiento puede aplicarse en este sentido o bien directamente sobre el elemento que va a recubrirse (por ejemplo colarse), tal como es el caso de "field joints" (juntas de montaje). Como alternativa el recubrimiento puede realizarse también indirectamente, produciéndose el recubrimiento por separado, que se aplica entonces por ejemplo mediante atornillado sobre el elemento que va a aislarse. Esta variante se lleva a cabo por ejemplo en el caso de "restringidores de flexión". Estos elementos sirven por ejemplo para el transporte de petróleo y gas, representando el poliuretano un recubrimiento aislante. Estos poliuretanos son normalmente macizos o sintácticos. La expresión plásticos sintácticos abarca en general plásticos que contienen cargas huecas. En este sentido hay tanto cargas de vidrio huecas como cargas de plástico huecas. En la mayoría de los casos se trata de esferas de vidrio huecas. Los plásticos sintácticos se usan habitualmente, debido a sus ventajosas resistencia a la presión y resistencia a la temperatura, como recubrimientos de aislamiento térmico, preferentemente en el sector *marino*. Otras aplicaciones en el sector de *marino* son refuerzos de flexión, restringidores de flexión, boyas, sistemas de abrazadera, cables, sistemas de flujo y tanques de lastre así como *X-Trees* (árboles de navidad). Con la exploración de campos petrolíferos cada vez más profundos, crecen los requisitos en cuanto a los recubrimientos. Hoy en día se buscan materiales que por un lado sean elásticos, para por ejemplo conformar fácilmente los elementos, por otro lado se buscan recubrimientos estables frente a la temperatura, que se opongan a la hidrólisis por el agua. Hoy en día se utilizan, además de otros plásticos, tales como por ejemplo polipropileno, exclusivamente elastómeros de poliuretano macizos o sintácticos, no espumados, que están parcialmente reforzados con resinas epoxídicas. Estos sistemas son tanto suficientemente elásticos como estables frente a la temperatura. No obstante, los elastómeros de poliuretano actuales muestran una resistencia muy escasa frente a la hidrólisis a temperaturas por encima de 50 °C. Dado que los recubrimientos actuales tienen hasta 20 años de uso, y se requiere una resistencia a la temperatura de > 80 °C, en parte incluso > 100 °C, los poliuretanos utilizados por el momento no son suficiente. Con frecuencia se utilizan por lo tanto materiales de polipropileno, que en cambio tienen la desventaja de que no pueden aplicarse *in situ*, es decir, por ejemplo sobre un barco. El proceso de fundición inyectada que se lleva a cabo es además demasiado costoso. Es desventajoso además que estos plásticos se vuelvan quebradizos a temperaturas muy bajas y que se rompan como el cristal. Una desventaja adicional es que en muchas aplicaciones tienen que colarse geometrías complejas, en las que no puede emplearse el procesamiento de la técnica de inyección/termoplástico.

Por lo tanto, era objetivo proporcionar un sistema,

- a) que pudiera procesarse en un procedimiento de colada sencillo,
- b) que pudiera procesarse como mezcla de reacción de dos componentes en la medida de lo posible *in situ*,
- 35 c) que no contuviera ni emitiera en la medida de lo posible ninguna sustancia tóxica,
- d) que pudiera procesarse a temperatura ambiente,
- e) que presentara en la medida de lo posible un tiempo de procesamiento de < 5 min, presentando el elastómero después de 10 min de desmoldeo una dureza de > 50 Shore A o > 20 Shore C y siendo elástico,
- f) que pudiera producirse de manera sencilla y rápida,
- 40 g) que presentara un envejecimiento adecuado a altas temperaturas en agua,
- h) que presentara un alargamiento de rotura máximo de > 30 %,
- i) que presentara una dureza de > 85 Shore A y < 85 Shore D.

45 Este objetivo pudo resolverse sorprendentemente mediante la combinación de determinados poliols altamente funcionales, de cadena larga, con determinados poliisocianatos a base de difenilmetandiisocianato (MDI) modificados.

Por lo tanto, son objeto de la presente invención piezas recubiertas, que están recubiertas con poliuretanos, pudiendo obtenerse los poliuretanos en presencia de al menos un catalizador de metal del grupo constituido por catalizadores de mercurio, cobalto, hafnio, aluminio, cadmio, plomo, hierro, estaño, zinc, bismuto, zirconio y titanio y combinaciones de los mismos a partir de:

- 50 a) al menos un poliisocianato a base de difenilmetandiisocianato (MDI) con un contenido en NCO del 18 al 34 % en peso, una proporción de como máximo el 20 % en peso, con respecto a poliisocianato a) utilizado, de isómero 2,4'-MDI y una proporción de al menos el 5 % en peso, con respecto a poliisocianato a) utilizado, de difenilmetandiisocianato modificado con grupos carbodiimida y uretonimina, que es líquido por encima de

ES 2 507 765 T3

30 °C,

b) al menos un polieterpoliol a base de óxido de etileno y/o propileno con una funcionalidad de 5 a 8, preferentemente de 6 a 7, un índice de OH de 5 a 45 mg de KOH/g de sustancia y un contenido en unidades de óxido de etileno del 0 al 50 % en peso,

5 c) al menos un agente de extensión de cadena con un peso molecular de 62 a 500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3,

d) del 2 al 15 % en peso, con respecto a los componentes b) a e), de al menos una resina epoxídica con un peso molecular promedio en número de ≤ 10000 g/mol,

10 e) del 0 al 50 % en peso, con respecto a los componentes b) a e), de polioles del grupo constituido por poliéteres a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno con un índice de OH de 50 a 400 mg de KOH/g de sustancia, una funcionalidad de 5 a 7 y un contenido en unidades de óxido de etileno del 0 al 50 % en peso, poliéteres a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno con un índice de OH de 20 a 200 mg de KOH/g de sustancia, una funcionalidad de ≥ 2 a < 5 y un contenido en unidades de óxido de etileno del 0 al 50 % en peso, polioles con una funcionalidad de 2 a base de politetrametilenglicoles con un peso molecular de 600 a 3000 g/mol, polibutanodienos terminados en OH, policarbonatodiolos y mezclas de los mismos,

15

f) eventualmente estabilizadores frente a UV y estabilizadores frente a la oxidación,

g) eventualmente coadyuvantes y/o aditivos y

h) eventualmente promotores de adhesión,

20 encontrándose la relación de grupos NCO con respecto a grupos que reaccionan con grupos NCO de los componentes b), c) y e) en 0,70 a 1,30, preferentemente en 0,85:1 a 1,2:1, de manera especialmente preferente en 0,95:1 a 1,1:1.

Por difenilmetandiisocianato (MDI) se entiende en esta solicitud los isómeros, en particular 4,4'-MDI, 2,4'-MDI, 2,2'-MDI y mezclas de los mismos ("MDI monomérico" ["mMDI"]) y constituyentes poliméricos ("MDI polimérico" ["pMDI"]) así como mezclas de mMDI con pMDI (denominado en general también como MDI técnico). De manera especialmente se utilizan sin embargo un MDI sin constituyentes poliméricos (mMDI).

25

El contenido en 2,4'-MDI en el componente a) se encuentra preferentemente por debajo del 10 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 5 % en peso, con respecto a poliisocianato.

Preferentemente el contenido en difenilmetandiisocianato modificado con grupos carbodiimida y uretonimina se encuentra en al menos el 20 % en peso y como máximo el 100 % en peso, con respecto a poliisocianato utilizado a).

30 Una modificación del MDI es básicamente una reacción del grupo NCO del MDI. La formación de un prepolímero es un caso especial de una modificación y se refiere a la reacción de un compuesto que presenta grupos reactivos frente a NCO, con los grupos NCO del MDI.

En una forma de realización especialmente preferida el poliisocianato a) utilizado se obtiene mediante reacción de difenilmetandiisocianato (MDI) con un polieterpoliol a base de óxido de etileno y/o propileno o politetrametilenglicol.

35 El contenido en NCO del componente de poliisocianato a) se encuentran preferentemente entre 23 y 30 % en peso.

Es ventajoso que el componente de isocianato presente un alto contenido en NCO (es decir, por ejemplo una pequeña modificación), que tenga una baja viscosidad y al mismo tiempo permanezca líquido también a bajas temperaturas y no cristalice.

40 Se prefieren productos líquidos a temperatura ambiente con una viscosidad de ≤ 2000 mPa*s a 25 °C. Esto corresponde en general a un contenido en NCO de $> 20\%$.

Para evitar una cristalización del MDI libre eventualmente aún presente en los prepolímeros de MDI, puede añadirse MDI polinuclear (también denominado con la expresión MDI polimérico) al prepolímero. Sin embargo, preferentemente no se usa ningún MDI polimérico.

45 Preferentemente se utiliza el componente b) en una cantidad de al menos el 30 % en peso y como máximo el 85 % en peso, con respecto a los componentes b) a e), de manera especialmente preferente del 40 al 85 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 55 al 80 % en peso. Preferentemente el contenido en óxido de etileno se encuentra en del 5 al 35 % en peso.

50 Preferentemente se utiliza el componente e) en una cantidad de al menos el 0,5 % en peso y como máximo el 40 % en peso, con respecto a los componentes b) a e), de manera especialmente preferente del 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 12 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 3 al 12 % en peso.

Los polieterpolioles que pueden utilizarse como componente b) o e) se producen o bien por medio de catálisis alcalina o por medio de catálisis de cianuro bimetalico u eventualmente con una realización de reacción en dos etapas por medio de catálisis alcalina y catálisis de cianuro de bimetalico a partir de una molécula iniciadora y epóxidos, preferentemente óxido de etileno (OE) y/u óxido de propileno (OP) y presentan grupos hidroxilo terminales y/o grupos amino terminales. Como iniciador se tienen en cuenta a este respecto los compuestos conocidos por el experto con grupos hidroxilo y/o grupos amino, así como agua. La funcionalidad de los iniciadores asciende a este respecto al menos a 2 y como máximo 8. Naturalmente pueden usarse también mezclas de varios iniciadores. Además pueden utilizarse como polieterpolioles también mezclas de varios polieterpolioles. Como componente de poliol se utilizan preferentemente polieterpolioles, de manera especialmente preferente polioxipropileno-polioles y/o polioxi-etileno-polioles. Para la producción del poliisocianato pueden usarse como polioles también adicionalmente oligómeros de bajo peso molecular a base de OE y/o OP tal como por ejemplo dipropilenglicol, tripropilenglicol o similares.

Desde el punto de vista de la técnica de procedimiento es ventajoso que el flujo volumétrico del componente de isocianato a) y el flujo volumétrico de los componentes reactivos con NCO b), c) y e) sean de igual magnitud.

Como agente de extensión de cadena (también denominado agente reticulante) se utilizan compuestos con una funcionalidad de 2 a 3 y un peso molecular de 62 a 500 g/mol. Preferentemente se utiliza el agente de extensión de cadena en una cantidad de al menos el 5 % en peso y como máximo el 35 % en peso con respecto a los componentes b) a e), de manera especialmente preferente del 12 al 25 % en peso. Pueden usarse agentes de extensión de cadena amínicos aromáticos, tales como por ejemplo dietiltoluendiamina (DETDA), 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilmetano (MBOCA), benzoato de 3,5-diamino-4-cloro-isobutilo, 4-metil-2,6-bis(metil-tio)-1,3-diaminobenceno (Ethacure 300), di-p-aminobenzoato de trimetilenglicol (Polacure 740M), 4,4'-diamino-difenilmetano (MDA) así como sus complejos con sales, tales como por ejemplo cloruro de sodio y/o de litio y 4,4'-diamino-2,2'-dicloro-5,5'-dietildifenilmetano (MCDEA). Se prefieren MBOCA y benzoato de 3,5-diamino-4-cloro-isobutilo. Así mismo pueden utilizarse o usarse conjuntamente agentes de extensión de cadena amínicos alifáticos. Con frecuencia estos tienen un efecto tixotrópico debido a su alta reactividad. Como agentes de extensión de cadena no amínicos se usa con frecuencia por ejemplo 2,2'-tiodietanol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, glicerol, butanodiol-2,3, butanodiol-1,3, butanodiol-1,4, 2-metilpropanodiol-1,3, pentanodiol-1,2, pentanodiol-1,3, pentanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3, 2-metilbutanodiol-1,4, 2-metilbutanodiol-1,3, 1,1,1-trimetilolefano, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,1,1-trimetilpropano, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol y agua. De manera muy especialmente preferente se utilizan agentes reticulantes no amínicos. De manera muy especialmente preferente se utilizan agentes reticulantes con funcionalidad OH con una funcionalidad de 2. El agente reticulante preferido es 1,4-butanodiol.

Como resina epoxídica pueden utilizarse por ejemplo productos de reacción de epiclohidrina con bisfenol A o bisfenol F. El peso molecular promedio en número del producto de reacción es preferentemente inferior a 10000 g/mol, de manera especialmente preferente inferior a 1000 g/mol.

La suma de los componentes b) a e) asciende al 100 % en peso.

En el caso de los catalizadores se trata de catalizadores que contienen metal, tal como por ejemplo compuestos de ácido de Lewis, por ejemplo a base de estaño, plomo, hafnio, cobalto, zinc, titanio, zirconio, pero también cadmio, bismuto (por ejemplo neodecanoato de bismuto) y hierro. Una visión general sobre el estado de la técnica se da en el documento WO 2005/058996. En ese documento se describe cómo se trabaja con catalizadores de titanio y de zirconio. Se mencionan también numerosas posibilidades de combinación de distintos catalizadores. Los sistemas de catalizador que al menos son menos tóxicos que los catalizadores de mercurio, por ejemplo a base de estaño, zinc, bismuto, titanio o zirconio, son así mismo conocidos en el mercado y se utilizan preferentemente. El catalizador más común en este momento es un fenilneodecanoato de mercurio, Thorcat 535 (empresa Thor Especialidades S.A.). Se prefieren muy especialmente sin embargo catalizadores de estaño, por ejemplo di(2-etil-hexanoato) de dioctilestaño, dimercáptido de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño (DOTL), dilaurato de dibutilestaño (DBTL), dicarboxilato de dibutilestaño, tris-(2-etilhexanoato) de butilestaño, dineodecanoato de dibutilestaño, dicetanoato de dioctilestaño, dicetanoato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño (DBTA), diacetato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, sulfuro de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño (DBTO), (bisocilmaleinato) de dibutilestaño, bis(dodeciltio)estannato de dibutilo, dicarboxilato de dioctilestaño, utilizándose de manera muy especialmente preferente DBTL y/o dimercáptido de dioctilestaño. Naturalmente los catalizadores pueden utilizarse también en combinación entre sí.

Catalizadores comunes se ofrecen por ejemplo por las empresas Tosoh Chemicals, AirProducts, TIB Chemicals AG, Goldschmidt y Johnson Matthey.

En el caso de los coadyuvantes y/o aditivos se trata por ejemplo de colorantes, cargas (tal como por ejemplo cal), aditivos de silicona, pastas de zeolita, mejoradores de flujo y agentes protectores frente a la hidrólisis.

En una forma de realización especial pueden utilizarse como aditivos microesferas huecas cuando deben producirse poliuretanos sintéticos.

5 Por la expresión microesferas huecas se entiende en el contexto de esta invención esferas huecas orgánicas y minerales. Como esferas huecas orgánicas pueden utilizarse por ejemplo esferas huecas de plástico, por ejemplo de polietileno, polipropileno, poliuretano, poliestireno o mezclas de los mismos. Las esferas huecas minerales pueden producirse por ejemplo a partir de arcilla, silicato de aluminio, vidrio o mezclas. Las esferas huecas pueden presentar en el interior un vacío o vacío parcial o estar cargadas con aire, gases inertes, por ejemplo nitrógeno, helio o argón, o gases reactivos, por ejemplo oxígeno. Preferentemente las esferas huecas orgánicas o minerales presentan un diámetro de 1 a 1000 mm, preferentemente de 5 a 200 mm. Preferentemente las esferas huecas orgánicas o minerales presentan una densidad aparente de 0,1 a 0,4 g/cm³. Tienen en general una conductividad térmica de 0,03 a 0,12 W/mK. Preferentemente se usan como microesferas huecas microesferas huecas de vidrio. En una forma de realización especialmente preferida las microesferas huecas de vidrio presentan una resistencia a la presión hidrostática de al menos 2 MPa (20 bar). Por ejemplo pueden usarse como microesferas huecas de vidrio 3M - Scotchlite® Glass Bubbles. Como microesferas huecas a base de plástico pueden utilizarse por ejemplo productos Expancel de Akzo Nobel.

15 Los policarbonatodiolos se obtienen de manera correspondiente al estado de la técnica a partir de derivados de ácido carbónico, por ejemplo carbonato de dimetilo o de difenilo o fosgeno y polioles por medio de policondensación.

20 Se prefiere que el componente de isocianato y el compuesto que presenta los grupos reactivos con NCO no contenga ningún agente expansivo físico. Así mismo se prefiere que a estos componentes no se añada nada de agua. Por lo tanto, los componentes de manera especialmente preferente no contienen ningún agente expansivo, aparte de cantidades mínimas de agua residual que esté contenida en los polioles producidos industrialmente. Se prefiere que el contenido en agua residual se reduzca mediante la adición de captadores de agua. Como captadores de agua son adecuados por ejemplo zeolitas. Los captadores de agua se utilizan por ejemplo en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, con respecto al peso total del compuesto que presenta los grupos reactivos con NCO. El mezclado de los componentes reactivos con NCO y OH puede tener lugar con las máquinas de procesamiento de PUR habituales. En una forma de realización preferida, el mezclado tiene lugar mediante máquinas de baja presión o máquinas de alta presión, de manera especialmente preferente máquinas de baja presión.

25 En la producción de las piezas de acuerdo con la invención se usan preferentemente máquinas de colada de baja presión con mezcladoras dinámicas y estáticas, utilizándose de manera especialmente preferente máquinas con una producción de > 10 kg/min y preferentemente mezcladoras estáticas.

30 El poliuretano puede aplicarse preferentemente o bien directamente sobre la pieza/el elemento que va a recubrirse (por ejemplo colarse), tal como es el caso de "field joints" (juntas de montaje). Como alternativa el recubrimiento puede tener lugar también indirectamente, produciéndose el recubrimiento por separado, que se aplica entonces por ejemplo mediante atornillado sobre el elemento aislante. Esta variante se lleva a cabo preferentemente en el caso de "restringidores de flexión" y "cubiertas de aislamiento" (tales como por ejemplo X-Trees - Christmas trees (árboles de navidad) así como aislamiento de tuberías).

35 Ejemplos de otras piezas y aparatos en el sector marino son generadores, bombas y boyas. Por tubo marino se entiende un tubo que sirve para el transporte de petróleo y gas. En este sentido se transporta el petróleo/gas desde el fondo del mar hasta plataformas, en barcos / buques cisterna o también directamente a tierra. Por manguitos se entiende las conexiones entre dos tubos o partes de tubos. Las partes y aparatos o elementos en el sector marino están en contacto casi constante con el agua de mar. Además del uso para el aislamiento de objetos, que sirven para el transporte de petróleo y gas, se pretenden también otras aplicaciones marinas, tal como por ejemplo el aislamiento de objetos para la fijación y la protección de instalaciones eólicas en alta mar y sistemas de cable. Preferentemente la pieza recubierta se utiliza en agua de mar.

45 Con frecuencia el poliuretano se adhiere escasamente sobre las piezas/elementos. El poliuretano se cuela preferentemente directamente sobre la superficie de la pieza/del elemento posterior. Superficies típicas se componen por ejemplo de plásticos, tales como resina epoxídica, polipropileno y/o metales, tales como por ejemplo aluminio, cobre, acero o hierro. Para promover la adherencia de un mejor modo, pueden utilizarse adicionalmente promotores de la adherencia externos (adhesivos, tal como por ejemplo Cilbond de la empresa Cil o Thixon y de la empresa Rohm&Haas), promotores de la adherencia físicos (tal como por ejemplo recubrimiento por haz de electrones, deposición de vapor de vacío químico, calcinación de silanos, tal como se proporciona por ejemplo por la empresa Silicoat) o promotores de la adherencia internos, tal como por ejemplo epoxisilanos.

50 La invención se explicará en detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Compuestos de partida:

55 C4-Éter 1000 (por ejemplo Terathane® 1000 de la empresa Invista)

C4-Éter 2000 (por ejemplo Terathane® 2000 de la empresa Invista)

Araldite® GY 250 de la empresa Huntsman (equivalente de epoxi de acuerdo con la norma ISO 3001 = 187

g/eq. de epoxi, peso molecular < 700 g/mol)

Irganox® 1135 de la empresa Ciba

Thorcat® 535: fenilneodecanoato de mercurio de la empresa Thor Especialidades S.A.

5 Dimercáptido de dioctilestaño (TIB KAT 214), dilaurato de dibutilestaño de (TIB KAT 218, DBTL), tris-(2-etilhexanoato) de butilestaño (TIB KAT 220) de la empresa TIB Chemicals AG

UOP-L Pasta (captador de agua a base de zeolita de la empresa UOP)

Los siguientes productos son polieterpolioles a base de OE/Opde la empresa Bayer MaterialScience AG:

Acclaim® 11220 (funcionalidad 2, índice de OH 10 mg de KOH/g de sustancia, 0% de óxido de etileno)

Desmophen® 3218 (funcionalidad 6, índice de OH 29 mg de KOH/g de sustancia, 18% de óxido de etileno)

10 Desmophen® 20IK08 (funcionalidad 2, índice de OH 515 mg de KOH/g de sustancia, 0% de óxido de etileno)

Desmophen® 50RE40 (funcionalidad 6, índice de OH 175 mg de KOH/g de sustancia, 20% de óxido de etileno)

Arcol® 1074 (funcionalidad 3, índice de OH 27 mg de KOH/g de sustancia, 15% de óxido de etileno)

Los siguientes productos son poliisocianatos:

15 Desmodur® CD-S: 4,4'-MDI que contiene carbodiimida/uretonimina (aproximadamente 25 % en peso de 4,4'-MDI modificado con carbodiimida/uretonimina y 75 % en peso de 4,4'-MDI; 29,5 % en peso de contenido en NCO) de la empresa Bayer MaterialScience AG

Poliisocianato 1: 50 % en peso de 4,4'-MDI modificado a base de tripropilenglicol, que presenta el 23 % en peso de NCO, y el 50 % en peso de Desmodur® CD-S, de modo que el contenido en NCO de la mezcla es del 26 % en peso. El punto de cristalización es de 15 °C (después de 30 días de almacenamiento).

20 Poliisocianato 2: producto de reacción de 92,5 partes en peso de Desmodur® CD-S y 7,5 partes en peso de Desmophen 20IK08, de modo que el contenido en NCO es del 24,2 % en peso. El punto de cristalización es de -5 °C (después de 30 días de almacenamiento).

25 Poliisocianato 3: isocianato modificado con 26 % en peso de contenido en NCO, que es un producto de reacción del 56,1 % en peso de Desmodur® CD-S y el 21 % en peso de 2,4'-MDI y el 15,3 % en peso de 4,4'-MDI con el 7,6 % en peso de Desmophen 20IK08. El producto no cristaliza.

Poliisocianato 4: producto de reacción de 10 partes en peso de Terathane® 1000 y 90 partes en peso de Desmodur® CDS con un contenido en NCO del 24,5 % en peso.

Ejemplo 1a (de acuerdo con la invención):

30 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 129,9 partes en peso de una formulación de polioli (86,2 partes en peso de Desmophen® 3218, 6,1 partes en peso de Desmophen® 50RE40, 6,1 partes en peso de Arcol® 1074, 23,1 partes en peso de 1,4-butanodiol, 5,8 partes en peso de Araldite® GY 250, 0,8 partes en peso de Irganox® 1135, 1,3 partes en peso de UOP-L Pasta, 0,5 partes en peso de Thorcat® 535) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. El producto era elástico. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 55. Ésta es una dureza típica para juntas de montaje y cubiertas de aislamiento (Christmas Trees (X-Trees) (árboles de navidad)), aislamiento de tuberías o similar). El envejecimiento en agua fue muy bueno. Se coló un bloque de 10x10x4 cm³ y se almacenó durante 2 meses a 95 °C en agua. El bloque mostró en estas condiciones extremas también después de 2 meses sólo algunas grietas pequeñas.

Ejemplo 1b (de acuerdo con la invención):

40 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 119,4 partes en peso de una formulación de polioli (76,9 partes en peso de Desmophen® 3218, 5,6 partes en peso de Desmophen® 50RE40, 5,6 partes en peso de Arcol® 1074, 23,4 partes en peso de 1,4-butanodiol, 5,5 partes en peso de Araldite® GY 250, 0,7 partes en peso de Irganox® 1135, 1,2 partes en peso de UOP-L Pasta, 0,5 partes en peso de Thorcat® 535) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. El producto era elástico. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 65. Ésta es una dureza típica para cubiertas de aislamiento especiales (tal como ya se mencionó en el ejemplo 1) con un alto módulo de tracción. El envejecimiento en agua fue muy bueno. Se coló un bloque de 10x10x4 cm³ y se almacenó durante 2 meses a 95 °C en agua. El bloque mostró en estas condiciones extremas también después de 2 meses sólo algunas grietas pequeñas.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):

5 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 129,4 partes en peso de una formulación de polioliol (86,2 partes en peso de Desmophen® 3218, 6,1 partes en peso de Desmophen® 50RE40, 6,1 partes en peso de Arcol® 1074, 23,1 partes en peso de 1,4-butanodiol, 5,8 partes en peso de Araldite® GY 250, 0,8 partes en peso de Irganox® 1135, 1,3 partes en peso de UOP-L Pasta, 0,0054 partes en peso de TIB KAT 214) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. El producto era elástico. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 56. Ésta es una dureza típica para juntas de montaje y cubiertas de aislamiento (Christmas Trees (X-Trees) (árboles de navidad)), aislamiento de tuberías o similar. El envejecimiento en agua fue muy bueno.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención):

10 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 129,4 partes en peso de una formulación de polioliol (86,2 partes en peso de Desmophen® 3218, 6,1 partes en peso de Desmophen® 50RE40, 6,1 partes en peso de Arcol® 1074, 23,1 partes en peso de 1,4-butanodiol, 5,8 partes en peso de Araldite® GY 250, 0,8 partes en peso de Irganox® 1135, 1,3 partes en peso de UOP-L Pasta, 0,0025 partes en peso de DBTL) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. El producto era elástico. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 55. Ésta es una dureza típica para juntas de montaje y cubiertas de aislamiento (Christmas Trees (X-Trees) (árboles de navidad)), aislamiento de tuberías o similar. El envejecimiento en agua fue muy bueno.

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención):

20 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 129,4 partes en peso de una formulación de polioliol (86,2 partes en peso de Desmophen® 3218, 6,1 partes en peso de Desmophen® 50RE40, 6,1 partes en peso de Arcol® 1074, 23,1 partes en peso de 1,4-butanodiol, 5,8 partes en peso de Araldite® GY 250, 0,8 partes en peso de Irganox® 1135, 1,3 partes en peso de UOP-L Pasta, 0,016 partes en peso de TIB KAT 220) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. El producto era elástico. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 55. Ésta es una dureza típica para juntas de montaje y cubiertas de aislamiento (Christmas Trees (X-Trees) (árboles de navidad)), aislamiento de tuberías o similar. El envejecimiento en agua fue muy bueno.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención):

30 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 120,7 partes en peso de una formulación de polioliol (79,3 partes en peso de Desmophen® 3218, 10,2 partes en peso de Terathane® 2000, 23,8 partes en peso de 1,4-butanodiol, 5,1 partes en peso de Araldite® GY 250, 0,7 partes en peso de Irganox® 1135, 1,1 partes en peso de UOP-L Pasta, 0,5 partes en peso de Thorcat® 535) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. El producto era elástico. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 57. Ésta es una dureza típica para juntas de montaje y cubiertas de aislamiento (Christmas Trees, aislamiento de tuberías). El envejecimiento en agua fue muy bueno. Se coló un bloque de 10x10x4 cm³ y se almacenó durante 2 meses a 95 °C en agua. El bloque mostró en estas condiciones extremas también después de 2 meses sólo algunas grietas pequeñas.

Ejemplo 6a (de acuerdo con la invención):

40 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 2 con 122 partes en peso de una formulación de polioliol (81,3 partes en peso de Desmophen® 3218, 5,7 partes en peso de Desmophen® 50RE40, 5,7 partes en peso de Arcol® 1074, 21,8 partes en peso de 1,4-butanodiol, 5,2 partes en peso de Araldite® GY 250, 0,7 partes en peso de Irganox® 1135, 1,1 partes en peso de UOP-L Pasta, 0,5 partes en peso de Thorcat® 535) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. El producto era elástico. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 55. Ésta es una dureza típica para juntas de montaje y cubiertas de aislamiento (Christmas Trees (X-Trees) (árboles de navidad)), aislamiento de tuberías o similar. El envejecimiento en agua fue muy bueno.

Ejemplo 6b (de acuerdo con la invención):

50 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 2 con 121,5 partes en peso de una formulación de polioliol (81,3 partes en peso de Desmophen® 3218, 5,7 partes en peso de Desmophen® 50RE40, 5,7 partes en peso de Arcol® 1074, 21,8 partes en peso de 1,4-butanodiol, 5,2 partes en peso de Araldite® GY 250, 0,7 partes en peso de Irganox® 1135, 1,1 partes en peso de UOP-L Pasta, 0,003 partes en peso de DBTL) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. El producto era elástico. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 55. Ésta es una dureza típica para juntas de montaje y cubiertas de aislamiento (Christmas Trees (X-Trees) (árboles de navidad)), aislamiento de tuberías o similar. El envejecimiento en agua fue muy bueno.

55

Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención):

5 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 109,1 partes en peso de una formulación de polioliol (80 partes en peso de Terathane® 2000, 22,86 partes en peso de 1,4-butanodiol, 6 partes en peso de Araldite® GY 250 y 0,25 partes en peso de Thorcat 535) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 57. Ésta es una dureza típica para juntas de montaje y cubiertas de aislamiento (Christmas Trees, aislamiento de tuberías). No obstante el producto mostró un desprendimiento de calor demasiado intenso durante la producción, de modo que el producto no podía aprovecharse técnicamente. El envejecimiento en agua fue insuficiente.

Ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención):

10 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 103,1 partes en peso de una formulación de polioliol (80 partes en peso de Terathane® 2000, 22,86 partes en peso de 1,4-butanodiol y 0,25 partes en peso de Thorcat 535) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 57. Ésta es una dureza típica para juntas de montaje y cubiertas de aislamiento (Christmas Trees, aislamiento de tuberías). No obstante el producto mostró un desprendimiento de calor demasiado intenso durante la producción, de modo que el producto no podía aprovecharse técnicamente. Además el envejecimiento en agua fue insuficiente.

Ejemplo 9 (no de acuerdo con la invención):

20 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 95,2 partes en peso de una formulación de polioliol (67,5 partes en peso de Desmophen® 50RE40, 4,4 partes en peso de Arcol® 1074, 16,9 partes en peso de 1,4-butanodiol, 4,3 partes en peso de Araldite® GY 250, 0,6 partes en peso de Irganox® 1135, 1,0 parte en peso de UOP-L Pasta, 0,5 partes en peso de Thorcat® 535) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. El producto mostró fuerte exotermia durante la producción. Sólo pudo sacarse del molde en estado frío, dado que a altas temperaturas era demasiado blando. Por lo tanto el producto no puede utilizarse para la aplicación. Un examen mas profundo no fue posible, y tuvieron que desecharse las probetas.

Ejemplo 10 (no de acuerdo con la invención):

25 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 117,9 partes en peso de una formulación de polioliol (90 partes en peso de Arcol® 1074, 24,5 partes en peso de 1,4-butanodiol y 3,43 partes en peso de Araldite® GY 250 y 0,005 partes en peso de DBTL) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 57. El envejecimiento en agua fue insuficiente.

Ejemplo 11 (no de acuerdo con la invención):

35 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 134,42 partes en peso de una formulación de polioliol (40 partes en peso de Acclaim® 11220, 60 partes en peso de Arcol® 1074, 24,9 partes en peso de 1,4-butanodiol, 6,87 partes en peso de Araldite® GY 250, 1,15 partes en peso de Irganox® 1135 y 1,5 partes en peso de Thorcat® 535) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 60. El envejecimiento en agua fue insuficiente.

Ejemplo 12 (no de acuerdo con la invención):

40 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 3 con 114,5 partes en peso de una formulación de polioliol (90 partes en peso de Arcol® 1074, 24,5 partes en peso de 1,4-butanodiol y 0,038 partes en peso de DBTL) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 62. El envejecimiento en agua fue insuficiente.

Ejemplo 13 (no de acuerdo con la invención):

45 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 114,5 partes en peso de una formulación de polioliol (90 partes en peso de Arcol® 1074, 24,5 partes en peso de 1,4-butanodiol y 0,038 partes en peso de DBTL) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 57. El envejecimiento en agua fue claramente peor que en el ejemplo 12.

Ejemplo 14 (no de acuerdo con la invención):

50 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 1 con 550,7 partes en peso de una formulación de polioliol (366,3 partes en peso de Desmophen 3218, 123,5 partes en peso de Desmophen® 50RE40, 25,8 partes en peso de Arcol® 1074, 24,5 partes en peso de Araldite® GY 250, 4,0 partes en peso de Irganox® 1135, 5,6 partes en peso de UOP-L Pasta, 1,0 parte en peso de Thorcat® 535) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. El producto tenía únicamente una dureza Shore A de 50 y se rompió al desmoldar. El elastómero era frágil y no mostró resistencia estructural alguna. Un examen mas profundo no fue posible, y tuvieron que desecharse las probetas.

Ejemplo 15 (de acuerdo con la invención):

5 Se hicieron reaccionar 100 partes en peso del poliisocianato 4 con 123 partes en peso de una formulación de polioli (81,2 partes en peso de Desmophen® 3218, 5,7 partes en peso de Desmophen® 50RE40, 5,7 partes en peso de Arcol® 1074, 21,7 partes en peso de 1,4-butanodiol, 5,5 partes en peso de Araldite® GY 250, 0,8 partes en peso de Irganox® 1135, 1,3 partes en peso de UOP-L Pasta, 0,001 partes en peso de TIB KAT 214) a aproximadamente 35 °C y se coló en un molde caliente a 80 °C. Se desmoldó después de 5 min. El producto era elástico. Se obtuvo un recubrimiento con una dureza Shore D de 53. Ésta es una dureza típica para juntas de montaje y cubiertas de aislamiento (Christmas Trees (X-Trees) (árboles de navidad)), aislamiento de tuberías o similar). El envejecimiento en agua fue muy bueno.

10

Tabla:

		Ejemplo 1a (de acuerdo con la invención)	Ejemplo 1b (de acuerdo con la invención)	Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)	Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)	Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención)
Vida útil	[min]	1	1	1	1	1
Tiempo de desmoldeo	[min]	5	5	5	5	5
Dureza a 23 °C	Shore	55 D	64 D	56 D	57 D	57 D
Dureza a 23 °C tras 2 semanas de almacenamiento a 95 °C en agua; *	Shore	45 D	50 D	48 D	48 D	50 D
Módulo del 10%	[MPa]	10,4	15,4	11,9	11,0	12,9
Módulo del 10% tras 2 semanas de almacenamiento a 95 °C en agua; *	[MPa]	6,6	9,2	6,8	7,8	12
Módulo del 100%	[MPa]	20	22,5	21,3	20,2	19,7
Módulo del 100% tras 2 semanas de almacenamiento a 95 °C en agua; *	[MPa]	11,8	13,2	16,3	12,4	-
Módulo relativo al 100%		0,59	0,59	0,77	0,61	destruido
Tensión de rotura	[MPa]	25	26	26	25	24
Tensión de rotura tras 2 semanas de almacenamiento a 95 °C en agua; *	[MPa]	14	14	23	14	12
Tensión de rotura relativa		0,56	0,54	0,88	0,56	0,5
Alargamiento de rotura	[%]	170	142	150	190	210
Alargamiento de rotura tras 2 semanas de almacenamiento a 95 °C en agua; *	[%]	230	165	173	250	106
Alargamiento de rotura relativo		1,35	1,16	1,15	1,32	0,5
Absorción de agua tras 2 semanas en agua caliente a 95 °C; * y**	[% en peso]	2,4	2,4	2,4	2,0	1,1

* - Las muestras se almacenaron antes de la prueba durante 24 h a 23 °C (60 % de humedad del aire). Se usó agua corriente.

** - Las muestras se sacaron del agua, se retiró el agua adherida con un trapo y se midieron inmediatamente.

Se sometió a ensayo siguiendo la norma DIN 53504 con barras de ensayo de 3 mm.

Tabla (continuación):

		Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)	Ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención)	Ejemplo 10 (no de acuerdo con la invención)	Ejemplo 11 (no de acuerdo con la invención)	Ejemplo 12 (no de acuerdo con la invención)
Vida útil	[min]	1	1	1	1	1
Tiempo de desmoldado	[min]	5	5	5	5	5
Dureza a 23 °C	Shore	55 D	57 D	57 D	60 D	62 D
Dureza a 23 °C tras 2 semanas de almacenamiento a 95 °C en agua; *	Shore	45 D	45 D	45 D	destruido	41 D
Módulo del 10%	[MPa]	11,6	13,2	10,9	14,8	15,5
Módulo del 10% tras 2 semanas de almacenamiento a 95 °C en agua; *	[MPa]	6,3	7,8	7,2	destruido	7
Módulo del 100%	[MPa]	20,7	20,9	19,1	16,8	17,4
Módulo del 100% tras 2 semanas de almacenamiento a 95 °C en agua; *	[MPa]	16,6	-	10,4	destruido	8,6
Módulo relativo al 100%		0,80	destruido	0,54	destruido	0,49
Tensión de rotura	[MPa]	25	31	22	21	24
Tensión de rotura tras 2 semanas de almacenamiento a 95°C en agua; *	[MPa]	23	11	11	destruido	9
Tensión de rotura relativa		0,92	0,35	0,50	destruido	0,38
Alargamiento de rotura	[%]	173	335	220	238	265
Alargamiento de rotura tras 2 semanas de almacenamiento a 95°C en agua; *	[%]	173	82	106	destruido	220
Alargamiento de rotura relativo		1,0	0,24	0,48	destruido	0,83
Absorción de agua tras 2 semanas en agua caliente a 95 °C; * y **	[% en peso]	2,4	1,3	2,7	destruido	2,7

* - Las muestras se almacenaron antes de la prueba durante 24 h a 23 °C (60 % de humedad del aire). Se usó agua corriente.

** - Las muestras se sacaron del agua, se retiró el agua adherida con un trapo y se midieron inmediatamente.

Se sometió a ensayo siguiendo la norma DIN 53504 con barras de ensayo de 3 mm.

Tabla (continuación 2):

		Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)	Ejemplo 13 (no de acuerdo con la invención)	Ejemplo 6a (de acuerdo con la invención)	Ejemplo 6b (de acuerdo con la invención)	Ejemplo 15 (de acuerdo con la invención)
Vida útil	[min]	1	1	1	1	1
Tiempo de desmoldeo	[min]	5	5	5	5	5
Dureza a 23 °C	Shore	55 D	57 D	58 D	55 D	53 D
Dureza a 23 °C tras 2 semanas de almacenamiento a 95 °C en agua; *	Shore	48	40 D	41 D	45 D	43 D
Módulo del 10%	[MPa]	9,2	13,5	13,7	9,4	8,2
Módulo del 10% tras 2 semanas de almacenamiento a 95 °C en agua; *	[MPa]	7	5,3	4,7	5,7	5
Módulo del 100%	[MPa]	18,8	17,6	21,5	22	18,8
Módulo del 100% tras 2 semanas de almacenamiento a 95 °C en agua; *	[MPa]	15,4	7,9	15,6	13,1	13,3
Módulo relativo al 100%		0,82	0,45	0,73	0,6	0,71
Tensión de rotura	[MPa]	24	22	24	24	19
Tensión de rotura tras 2 semanas de almacenamiento a 95°C en agua; *	[MPa]	21	9,9	20	16	15
Tensión de rotura relativa		0,88	0,45	0,83	0,67	0,79
Alargamiento de rotura	[%]	166	235	137	125	104
Alargamiento de rotura tras 2 semanas de almacenamiento a 95°C en agua; *	[%]	175	220	169	180	128
Alargamiento de rotura relativo		1,05	0,94	1,23	1,44	123
Absorción de agua tras 2 semanas en agua caliente a 95 °C; * y **	[% en peso]	2,3	2,8	2,3	2,3	2,3

* - Las muestras se almacenaron antes de la prueba durante 24 h a 23 °C (60 % de humedad del aire). Se usó agua corriente.

** - Las muestras se sacaron del agua, se retiró el agua adherida con un trapo y se midieron inmediatamente.

Se sometió a ensayo siguiendo la norma DIN 53504 con barras de ensayo de 3 mm.

Además del envejecimiento a temperatura también el envejecimiento en agua influye en las propiedades de los productos. En la prueba de envejecimiento en agua puede descomponerse/destruirse un elastómero por un lado mediante hidrólisis y, por otro lado, puede hincharse. Son especialmente significativos, con respecto a una hidrólisis que aparece eventualmente, los módulos al 100%, el alargamiento de rotura y la tensión de rotura, por lo que estas propiedades se midieron en particular en los elastómeros producidos.

A partir de las tablas resulta evidente que los elastómeros de acuerdo con la invención presentan mejores, es decir, mayores módulos relativos al 100%, mayores alargamientos de rotura y mejores tensiones de rotura relativas. Los valores relativos se determinaron mediante cálculo, dividiéndose el valor respectivo tras almacenamiento en agua entre el valor respectivo antes del almacenamiento en agua. Mediante los valores relativos es posible una mejor comparación de los diferentes elastómeros.

REIVINDICACIONES

1. Piezas recubiertas, que están recubiertas directa o indirectamente con poliuretanos, pudiendo obtenerse los poliuretanos en presencia de al menos un catalizador de metal del grupo constituido por catalizadores de mercurio, cadmio, cobalto, hafnio, aluminio, plomo, hierro, estaño, zinc, bismuto, zirconio y titanio y combinaciones de los mismos a partir de:

a) al menos un poliisocianato a base de difenilmetandiisocianato (MDI) con un contenido en NCO del 18 al 34 % en peso, una proporción de como máximo el 20 % en peso, con respecto a poliisocianato a) utilizado, de isómero 2,4'-MDI y una proporción de al menos el 5 % en peso, con respecto a poliisocianato a) utilizado, de difenilmetandiisocianato modificado con grupos carbodiimida y uretonimina, que es líquido por encima de 30 °C,

b) al menos un polieterpoliol a base de óxido de etileno y/o propileno con una funcionalidad de 5 a 8, preferentemente de 6 a 7, un índice de OH de 5 a 45 mg de KOH/g de sustancia y un contenido en unidades de óxido de etileno del 0 al 50 % en peso,

c) al menos un agente de extensión de cadena con un peso molecular de 62 a 500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3,

d) del 2 al 15 % en peso, con respecto a los componentes b) a e), de al menos una resina epoxídica con un peso molecular promedio en número de ≤ 10000 g/mol,

e) del 0 al 50 % en peso, con respecto a los componentes b) a e), de polioles del grupo constituido por poliéteres a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno con un índice de OH de 50 a 400 mg de KOH/g de sustancia, una funcionalidad de 5 a 7 y un contenido en unidades de óxido de etileno del 0 al 50 % en peso, poliéteres a base de óxido de etileno y/u ó xido de propileno con un índice de OH de 20 a 200 mg de KOH/g de sustancia, una funcionalidad de ≥ 2 a <5 y un contenido en unidades de óxido de etileno del 0 al 50 % en peso, polioles con una funcionalidad de 2 a base de politetrametilenglicoles con un peso molecular de 600 a 3000 g/mol, polibutanodienos terminados en OH, policarbonatodioles y mezclas de los mismos,

f) eventualmente estabilizadores frente a UV y estabilizadores frente a la oxidación,

g) eventualmente coadyuvantes y/o aditivos y

h) eventualmente promotores de adhesión,

encontrándose la relación de grupos NCO con respecto a grupos que reaccionan con grupos NCO de los componentes b), c) y e) en 0,70:1 a 1,3:1, preferentemente en 0,85:1 a 1,2:1, de manera especialmente preferente en 0,95:1 a 1,1:1.