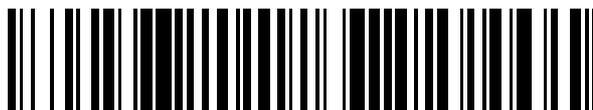


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 765**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2010 E 10739303 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2464677**

54 Título: **Prepolímeros que contienen grupos isocianato con buena estabilidad de almacenamiento**

30 Prioridad:

11.08.2009 DE 102009037009

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

12.02.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**PEIFFER, EVELYN;
KARAFILIDIS, CHRISTOS;
WINTERMANTEL, MATTHIAS y
WAMPRECHT, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 528 765 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

Prepolímeros que contienen grupos isocianato con buena estabilidad de almacenamiento

5 El objeto de la invención son sistemas 1 C que se endurecen con la influencia de la humedad basados en prepolímeros alifáticos con buena capacidad de almacenamiento, procesabilidad que puede ajustarse en límites amplios y rápido endurecimiento.

Los prepolímeros que terminan en isocianato que se endurecen con humedad a base de poliisocianatos aromáticos tales como por ejemplo TDI y preferentemente MDI se usan dependiendo de su contenido de isocianato en amplios campos de la aplicación industrial y "hágalo usted mismo" (*Do-it-yourself*, DIY) como adhesivos, sellantes y revestimientos.

10 Son ejemplos la adhesión de madera, la preparación de construcciones tipo sándwich de por ejemplo placas de aluminio o madera con materiales aislantes como lana de roca, EPS o materiales de espuma dura de PUR para dar elementos aislantes que se usan en la construcción de contenedores, la preparación de construcciones de revestimiento interior del techo de automóviles de una espuma de PUR termoplástica, un material no tejido de fibra de vidrio y un tejido decorativo, adhiriendo el prepolímero de NCO las capas entre sí, sin embargo también reforzando adicionalmente al material compuesto total, o también la compactación de formaciones de roca sueltas en construcción de carreteras. Los intervalos de NCO preferidos para este segmento del mercado son contenidos de NCO de aproximadamente del 12 al 18 % en peso.

20 Los prepolímeros terminados en NCO con contenidos de NCO de aproximadamente el 6 al 12 % en peso dan como resultado poliuretanos más flexibles tras el endurecimiento y son adecuados según esto para preparar materiales compuestos más flexibles, como por ejemplo la preparación de compuestos de granulado de caucho como elementos de suelo para parques infantiles.

Los poliuretanos aún más flexibles se obtienen con prepolímeros terminados en isocianato con contenidos de isocianato del 1 al 5 % en peso, que se usan en gran medida por ejemplo como sellantes de construcción o como adhesivo en la industria del automóvil para pegar los parabrisas, etc.

25 Una nueva clase de adhesivos de PUR son los adhesivos de fusión en caliente (Hotmelt) de PUR reactivos, que en caso de contenidos de isocianato del 2 al 5 % en peso, dependiendo del poliol usado pueden conducir también a PUR muy rígidos.

30 Todos estos prepolímeros tienen en común que la reacción de agua con grupos isocianato con alargamiento de cadena conduce a segmentos de poliurea que confieren a los poliuretanos obtenidos una alta resistencia con propiedades físicas excelentes (como dureza, estabilidad térmica, etc.).

35 La ventaja esencial de los prepolímeros es que se trata de sistemas de un solo componente ya que la reacción con agua transcurre de manera muy segura y no requiere consideraciones estequiométricas costosas, tal como se requieren en caso de sistemas de dos componentes. La reacción conduce siempre, también en caso de un gran exceso de agua, a un poliuretano endurecido. Como asociado de reacción es suficiente normalmente la humedad del aire y/o del sustrato existente, sin embargo puede formarse también nebulizarse con agua especialmente en caso de capas de cubrición herméticas como por ejemplo perfiles de aluminio.

40 Para el uso práctico se ajusta, mediante la adición de catalizadores, el tiempo abierto de los sistemas. Por tiempo abierto se entiende el tiempo en el que los sistemas pueden procesarse aún bien tras la aplicación a los sustratos que van a pegarse. La expresión "que puede procesarse" puede definirse de nuevo para cada uso. En caso de adhesivos se define la procesabilidad en general mediante el tiempo que dos sustratos pueden unirse aún sin problemas. Si se supera el tiempo de procesabilidad, ya no pueden alcanzarse en general las propiedades óptimas tales como por ejemplo un posicionamiento nuevo.

45 El tiempo que es necesario desde el final del tiempo de procesamiento hasta alcanzar las propiedades finales óptimas debe ser lo más corto posible, ya que tiempos de espera demasiado largos significan en la práctica siempre costes más altos, tales como por ejemplo tiempos de permanencia mayores en la prensa, etc.

50 La duración del tiempo de procesamiento puede controlarse en principio de manera arbitraria en la práctica usando catalizadores, sin embargo se ve influida de manera negativa simultáneamente por todos los catalizadores también la capacidad de almacenamiento de los sistemas (sin entrada de agua), de modo que los sistemas ajustados muy rápidamente presentan también una capacidad de almacenamiento limitada, lo que altera la logística de los productos. La capacidad de almacenamiento limitada se muestra sobre todo en un fuerte aumento de la viscosidad, que va hasta la gelificación. Por otro lado algunos catalizadores permiten, por cierto, un buen control del tiempo de procesamiento, sin embargo dan como resultado un tiempo de endurecimiento de los sistemas demasiado largo. Esto significa por regla general que las piezas deben almacenarse temporalmente antes de que puedan procesarse.

55 Un resumen de catalizadores se encuentra por ejemplo en A. Farkas y G. A. Mills, *Adva. Catalysis*, 13, 393 (1962), J. H. Saunders y K. C. Frisch, *Polyurethanes*, parte 1, Wiley-Interscience, Nueva York, 1962, capítulo VI, K. C. Frisch

y L.P. Rumao, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C5 (1), 103 - 150 (1970), o G. Woods, The ICI Polyurethane Book, John Wiley & Sons, págs. 41 - 45, 1987.

Los catalizadores usados son los productos conocidos en la química de poliuretano, tales como aminas alifáticas terciarias y/o catalizadores metálicos.

- 5 Así, los catalizadores metálicos tales como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, muestran una aceleración excelente de la reacción con agua con prepolímeros que contienen grupos isocianato unida también con un buen endurecimiento, sin embargo se ve influida de manera negativa en la misma medida también la capacidad de almacenamiento. Una mejora se consigue sin embargo en el documento EP-A 0 132 675 mediante el "bloqueo" del catalizador mediante la adición de tosilisocianato, sin embargo son suficientes ya trazas de humedad más bajas para suprimir este bloqueo, lo que en total da como resultado sin embargo una capacidad de almacenamiento mejorada pero siempre aún insuficiente.

En la mayoría de los casos se usa en la práctica una mezcla de diversos catalizadores para alcanzar en gran parte la combinación de todas las propiedades.

- 15 Una desventaja general de los prepolímeros a base de poliisocianatos aromáticos es la tendencia de los productos finales a una fuerte decoloración con la influencia de la luz, que es prohibitivo para muchas aplicaciones. Un principio probado en general para eliminar esta desventaja es el uso de aditivos adecuados, tales como por ejemplo combinaciones de fenoles estéricamente impedidos y aminas alifáticas estéricamente impedidas ("tipo HALS"), que representan sin embargo sólo una mejora gradual. El uso de poliisocianatos alifáticos, tales como por ejemplo hexametilendiisocianato, isofofondiisocianato o 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano en forma de sus mezclas isoméricas estéricas o diisocianatos existentes en forma de sus derivados, representa una mejora fundamental.

- 20 En caso de estos poliisocianatos se muestra sin embargo que, a diferencia de los poliisocianatos aromáticos, la reacción con agua transcurre sólo muy lentamente.

- 25 Se necesitan concentraciones muy altas de catalizadores metálicos tales como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño o sales de bismuto para catalizar sobre todo la reacción. Las concentraciones de catalizador a este nivel afectan sin embargo siempre de manera negativa a las propiedades de uso a largo plazo, tales como por ejemplo la estabilidad frente a la hidrólisis de por ejemplo adhesivos a base de poliésteres. Las aminas terciarias alifáticas muy habituales como catalizadores en caso de los adhesivos a base de poliisocianatos aromáticos, tales como por ejemplo 1,4-diazabicyclooctano o dimorfolinodietiléter resultan igualmente poco activas catalíticamente, véase L. Havenith en Paint Manufacture, diciembre 1968, págs. 33-38, especialmente pág. 34. Un problema adicional en caso de estos catalizadores es la capacidad de migración en los sistemas endurecidos. Esto es sumamente indeseable especialmente en caso de sistemas con contacto con alimentos.

- 35 Igualmente se trata en la bibliografía procedimientos técnicamente muy costosos, en los que se endurecen los sistemas que van a endurecerse, particularmente revestimientos en capa fina, en cámaras con humedad en presencia de aminas alifáticas terciarias volátiles, tales como por ejemplo trimetilamina, y eventualmente temperatura elevada. Dado que mediante este modo de proceder pueden usarse concentraciones de catalizador muy altas sin que permanezca éste en el producto, no existen los problemas descritos anteriormente.

- 40 En el documento DE-A 10 2006 020 605 se describe bis(dimetilaminoetil)éter como catalizador para la reacción con humedad de sistemas de poliuretano 1 C alifáticos. A este respecto se obtienen sistemas de poliuretano 1 C que se endurecen con humedad, que en caso de buena estabilidad de almacenamiento presentan una alta velocidad de reacción en la reacción con humedad/agua. Sin embargo, el bis(dimetilaminoetil)éter está clasificado como tóxico y además puede migrar del poliuretano endurecido o evaporarse, dado que el bis(dimetilaminoetil)éter no se une covalentemente al poliuretano polimérico. Por tanto deben marcarse como tóxicas las preparaciones con un contenido de >1 % de bis(dimetilaminoetil)éter. Generalmente no se desean preparaciones que contengan sustancias tóxicas por motivos de seguridad en el trabajo y en determinadas aplicaciones sensibles.

- 45 Se buscan, por tanto, catalizadores que en caso de buen control del tiempo de procesamiento alteren la capacidad de almacenamiento de los sistemas sólo en medida reducida pero simultáneamente permitan un rápido endurecimiento y a continuación no puedan migrar del sistema o sean tóxicos.

- 50 Por consiguiente, son objeto de la presente invención sistemas 1 C basados en prepolímeros que contienen grupos isocianato a base de poliisocianatos alifáticos con contenidos de isocianato del 1 al 20 % en peso, caracterizados porque como catalizador se usa N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis-(aminoetil)éter como catalizador solo o se usan conjuntamente además otros catalizadores.

- 55 Sorprendentemente el N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis(aminoetil)éter muestra como catalizador una proporción equilibrada del tiempo de procesamiento con respecto al tiempo de endurecimiento con una influencia sólo reducida en la estabilidad térmica de los prepolímeros terminados en grupos isocianato a base de poliisocianatos alifáticos. Se muestra que este catalizador seleccionado se une a través del grupo hidroxilo al prepolímero.

- 5 Como prepolímeros terminados en NCO con contenidos de isocianato del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 16 % en peso, ha de entenderse productos de reacción de poliisocianatos alifáticos con hidroxilpolicarbonatos, hidroxilpoliésteres y/o hidroxilpoliéteres, que se endurecen como tales o formulados con plastificantes, cargas, adyuvantes reológicos a través de la reacción con la humedad del aire y/o del sustrato para dar poliuretano poliureas de alto peso molecular.
- 10 Por los poliisocianatos alifáticos que se tienen en cuenta ha de entenderse especialmente hexametildiisocianato, isoforondiisocianato y 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano en forma de sus mezclas isoméricas estéricas. Lógicamente están incluidos con ello también el uso, o el uso conjunto, de los diisocianatos mencionados anteriormente en forma de sus derivados, tales como por ejemplo uretano, biurets, alofanatos, uretdionas y trimeros y formas mixtas de estas derivatizaciones.
- 15 Por los hidroxilpolicarbonatos ha de entenderse productos de reacción de glicoles del tipo etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, butanodiol-1,4, neopentilglicol o hexanodiol-1,6 y/o trioles tales como por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol con carbonato de difenilo y/o dimetilo. La reacción es una reacción de condensación en la que se disocian el fenol y/o metanol. Se obtiene como resultado, según cada composición, tipos amorfos, de líquidos a cerosos, con valores de Tg de > -40 °C o policarbonatopoliolios cristalinos con intervalos de fusión de 40-90 °C. El intervalo de peso molecular se encuentra en 200 a 10000. Se prefiere el intervalo de peso molecular de 400 a 5000. Se prefiere especialmente el intervalo de peso molecular de 500 a 3000.
- 20 Por los hidroxilpoliésteres ha de entenderse productos de reacción de ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como por ejemplo ácido adípico, azelaico, sebácico y/o dodecanodioico y/o ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido orto, iso o tereftálico con glicoles del tipo etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, butanodiol-1,4, neopentilglicol o hexanodiol-1,6 y/o poliols tales como por ejemplo glicerina o trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol. La reacción es una condensación en estado fundido normal, tal como se describe en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, "Polyester", 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980. Se obtienen como resultado, según cada composición, tipos amorfos, líquidos con valores de Tg de > -40 °C o poliésterpoliols cristalinos con intervalos de fusión de 40-90 °C. El intervalo de peso molecular se encuentra en 200 a 30000. Se prefiere especialmente el intervalo de peso molecular de 400 a 5000. Se prefiere especialmente el intervalo de peso molecular de 500 a 5000.
- 25 Pueden mencionarse en este caso también especialmente los productos que se derivan de productos de reacción de glicerina y ácidos grasos hidroxílicos, especialmente aceite de ricino y sus derivados, tales como por ejemplo aceite de ricino deshidratado una vez.
- 30 Pueden mencionarse en este caso también especialmente los productos que se derivan de productos de reacción de glicerina y ácidos grasos hidroxílicos, especialmente aceite de ricino y sus derivados, tales como por ejemplo aceite de ricino deshidratado una vez.
- 35 Entre los poliéterpoliols han de mencionarse especialmente aquellos que normalmente mediante la adición catalizada por bases de óxido de propileno y/o etileno a moléculas iniciadoras, tales como por ejemplo agua, propanodiol-1,2, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, amoníaco, metilamina o etilendiamina con pesos moleculares de 200 a 6000, especialmente de 200 a 5000. Especialmente son adecuados también los polipropiléneter-poliols que pueden obtenerse a través de catalizadores de cianuro metálico doble, y permiten la construcción de poliéterpoliols bien definidos de peso molecular muy alto con pesos moleculares de hasta 25000. Lógicamente son posibles también los poliéterpoliols con cargas orgánicas dispersas en los mismos
- 40 tales como por ejemplo productos de adición de toluendiisocianato con hidrato de hidrazina o copolímeros, tales como por ejemplo de estireno y acrilonitrilo.
- También pueden usarse los politetrametileneterglicoles que pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano con pesos moleculares de 400 a 4000, sin embargo también polibutadienos que contienen grupos hidroxilo.
- 45 Lógicamente pueden usarse también mezclas de los poliols mencionados en mezcla con poliols con bajo peso molecular tales como por ejemplo etilenglicol, butanodiol, dietilenglicol o butenodiol-1,4.
- Los poliols mencionados anteriormente pueden hacerse reaccionar lógicamente con todos los poliisocianatos, aromáticos como alifáticos, antes de la propia prepolimerización para dar compuestos hidroxílicos modificados con uretano.
- 50 La preparación de los prepolímeros terminados en isocianato se realiza según procedimientos conocidos llevándose a reacción los poliols con un exceso estequiométrico de poliisocianatos alifáticos a temperaturas de 30 a 150 °C, preferentemente de 60 a 140 °C. Esto puede realizarse de manera discontinua en recipientes o de manera continua en cascadas de recipientes o pro medio de mezcladoras.
- 55 Se prefiere especialmente que los compuestos hidroxílicos se hagan reaccionar con un alto exceso de diisocianatos y que el diisocianato monomérico aún existente se retire según técnicas conocidas, tales como por ejemplo mediante un evaporador de capa fina o de corto recorrido a temperatura elevada y presión reducida, del prepolímero. De esta manera se obtienen prepolímeros con bajo contenido de monómeros, que dependiendo del

contenido monomérico restante en parte ya no tienen que ser etiquetados.

A todos estos productos pueden añadirse antes, durante o preferentemente tras la reacción poliisocianatos alifáticos aún modificados para la optimización de propiedades. Tales productos se encuentran en el mercado, como por ejemplo con el nombre Desmodur[®] N 100 (modificación biuret de HDI-) o Desmodur[®] N 3300 o Desmodur[®] N 3600 (trímero de HDI) o Desmodur[®] Z 4470 (trímero de IPDI) de BayerMaterialScience AG.

Según cada viscosidad final que ha de esperarse, que puede variar dependiendo de la formulación entre baja viscosidad y alta viscosidad, se tienen en cuenta distintos equipos.

El catalizador N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis(aminoetil)éter se añade a los prepolímeros antes, durante o preferentemente tras la finalización de la formación de prepolímeros.

La cantidad añadida de estos catalizadores se ajusta según el tiempo de procesamiento deseado. Por regla general son suficientes cantidades del 0,01 al 3,0 % en peso, preferentemente del 0,05 al 2,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 1,5 % en peso, con respecto al prepolímero.

A los prepolímeros pueden añadirse adicionalmente disolventes, cargas, colorantes y adyuvantes reológicos tales como se conocen en la práctica.

Como cargas se mencionan a modo de ejemplo creta, sulfato de bario, sin embargo también cargas en forma fibras tales como fibras de poliamida o poliacrilonitrilo. Entre los adyuvantes reológicos se mencionan además de los aditivos habituales en la industria tales como aerosiles, bentonitas o aceite de ricino hidratado también aminas de bajo peso molecular, que en combinación con poliisocianatos establecen muy rápido una viscosidad estructural. En caso de todos estos aditivos ha de prestarse atención a la exclusión absoluta de la humedad, dado que debido a ello se produciría una reacción anticipada en el recipiente.

La aplicación de los adhesivos, revestimientos y sellantes se realiza por ejemplo mediante rasquetas, espátulas, pulverizaciones, rodillos, brochas, extrusión con tobera plana o también en forma más compacta en forma de un cordón.

Un buen procedimiento para evaluar las distintas fases de endurecimiento de tales sistemas es posible por ejemplo con la ayuda de aparatos comerciales, tales como por ejemplo el esclerómetro (*Drying Recorder*) BK 10 (The Mickle Laboratory Engeneering Co. Ltd.), que están ampliamente extendidos en la industria de lacas, adhesivos y sellantes. Según esto se lleva una aguja cargada en caso necesario con un peso con velocidad constante a través de una película delgada del prepolímero que va a examinarse sobre un soporte (por ejemplo placa de vidrio). Se observan tres fases, que se denominan según la definición con los términos "tiempo de procesamiento" y "tiempo de endurecimiento".

Al principio la aguja va a través de la película líquida y la marca de la aguja discurre de manera más o menos completa, lo que puede correlacionarse con el tiempo de procesamiento. El final del tiempo de procesamiento, denominado también tiempo de formación de película, tiempo abierto o tiempo de adhesividad por contacto, se indica mediante la primera aparición de una marca permanente de la aguja.

Ahora sigue un trayecto más o menos largo (tiempo transcurrido correspondientemente) en el que la aguja deja una marca. Cuando la película está lo suficientemente endurecida, la aguja ya no puede atravesar la película polimérica, la aguja va sin sobre la película polimérica, lo que puede denominarse de manera técnica de medición tiempo de endurecimiento. Lógicamente el inicio de este estado está relacionado de manera técnica de medición además de con la composición general del adhesivo con el peso con el que se carga la aguja y por consiguiente no puede ser equivalente al tiempo en el que el polímero ha alcanzado sus propiedades finales. Sin embargo se correlaciona muy bien el momento con expresiones tales como por ejemplo alcanzar la "resistencia al manejo", "resistencia al pandeo", etc.

El experto desea que el intervalo de tiempo entre el final del tiempo de procesamiento y el logro del tiempo de endurecimiento sea lo más corto posible.

El acortamiento de este intervalo de tiempo en caso del tiempo de procesamiento lo más discrecional posible y la capacidad de almacenamiento lo más inalterada posible de prepolímeros terminados con NCO es objetivo de la invención.

También es objetivo de la invención el uso de prepolímeros catalizados así como adhesivos y/o sellantes y/o revestimientos, con los que se llega al endurecimiento de los grupos isocianato alifáticos con humedad. Posibles aplicaciones entre otras son la adhesión de cuerpos de madera, tales como por ejemplo espigas cuneiformes, maderas laminadas o vigas. Del mismo modo es posible la adhesión de virutas de madera, fibras de madera o madera en polvo para dar planchas o cuerpos moldeados. En caso de estas aplicaciones son especialmente adecuados prepolímeros con contenidos de isocianato de aproximadamente el 10 al 20 %. Los contenidos de isocianato más bajos son más adecuados para polímeros de bajo módulo, tales como por ejemplo adecuados para el uso de sellantes de juntas claros que no se decoloran o para el campo de los adhesivos de fusión en caliente de

PUR reactivos, en caso de los cuales se aplica un prepolímero de este tipo a temperaturas superiores a 80 °C y se establece al enfriarse resistencia a causa de procesos físicos y a continuación tiene lugar la reacción final con humedad (véase el documento EP-A 0 354 527).

Los siguientes ejemplos explicarán la invención.

5 Ejemplos:

Parte experimental:

Ejemplo 1

Preparación de prepolímeros (HDI)

10 Se hacen reaccionar 1000 g (4,59 mol) de polipropilenglicol con un índice de hidroxilo de 515 mg de KOH/g estabilizado con 30 ppm de dicloruro de isoftaloilo y 11581 g (68,85 mol) de hexametilendiisocianato (HDI) a aproximadamente de 90 a 100 °C. El prepolímero muestra al final del tiempo de reacción de 3 horas un contenido de NCO constante del 42,6 %.

15 A 90 °C se añaden 205 ppm de etilhexanoato de zinc para la alofanatización del prepolímero. El alofanato muestra al final del tiempo de reacción de 2 horas un contenido de NCO constante del 36,9 %. El alofanato estabilizado con 230 ppm de dicloruro de isoftaloilo se libera entonces mediante destilación a 140 °C y 0,1 mm Hg en un evaporador de recorrido corto en gran parte de los monómeros de HDI en exceso.

Se obtiene un prepolímero de baja viscosidad con un contenido de isocianato del 17,6 % y una viscosidad de 3260 mPas a 23 °C. El contenido de monómeros restante de HDI asciende al 0,05 %.

Ejemplo 2

20 Preparación de prepolímero (HDI)

Se hacen reaccionar 1000 g (4,59 mol) de polipropilenglicol con un índice de hidroxilo de 515 mg de KOH/g y 3850 g (22,94 mol) hexametilendiisocianato (HDI) a aproximadamente de 80 a 90 °C.

25 El prepolímero muestra al final del tiempo de reacción de 9 horas un contenido de NCO constante del 13,2 %. El prepolímero se libera mediante destilación a 180 °C y 0,1 mm Hg a través de un evaporador de recorrido corto en gran parte de los monómeros de HDI en exceso.

Se obtiene un prepolímero de viscosidad media con un contenido de isocianato del 12,5 % y una viscosidad de 4500 mPas a 23 °C. El contenido de monómeros residual de HDI asciende al 0,35 %.

Ejemplo 3

Preparación de prepolímero (Desmodur® N 3400)

30 Se hacen reaccionar 1000 g (0,5 mol) de polipropilenglicol con un índice de hidroxilo de 56 mg de KOH/g y 2815 g (7,3 mol) de Desmodur® N 3400 de Bayer MaterialScience AG (dímero de hexametilendiisocianato con contenido de NCO del 21,8 % y 0,5 % de monómero HDI libre) catalizados con 20 ppm de dilaurato de dibutilestaño a aproximadamente 40 °C.

35 El prepolímero muestra al final del tiempo de reacción de 6 horas un contenido de NCO constante del 14,9 %. El prepolímero se estabiliza entonces con 20 ppm de fosfato de dibutilo.

Se obtiene un prepolímero de baja viscosidad con un contenido de isocianato del 14,9 % y una viscosidad de 663 mPas a 23 °C. El contenido de monómero HDI libre asciende al 0,19 %.

Ejemplo 4

Estudio en el esclerómetro (descripción del ensayo)

40 Por medio de una rasqueta (250 µm) se aplica una película sobre una placa de vidrio limpiada previamente con acetato de etilo y colocada inmediatamente en el esclerómetro. La aguja se carga con 10 g y se mueve durante un periodo de tiempo de 360 minutos a través de un recorrido de 35 cm.

El esclerómetro se encuentra en una habitación climatizada a 23 °C y humedad del aire relativa del 50 %.

45 Se mezclan 100 g del prepolímero del ejemplo 1 con distintos catalizadores habituales en el comercio, de modo que con el esclerómetro se obtiene un tiempo de procesamiento (aparición visible de una marca permanente de la aguja en la película) de aproximadamente 25 a 60 minutos.

El tiempo de endurecimiento se indica con el momento de la desaparición de la marca permanente de la aguja de la película.

Ejemplo 4	Prepolímero del ejemplo	Catalizador	Cantidad [% en peso]	Tiempo de endurecimiento [min.]
A	1	ninguno		>360
B	1	DMDEE	0,5	>360
C	1	DMDEE	1,0	>360
D	1	DMDEE	1,5	>360
E	1	Jeffkat ZF 10	0,5	219
F	1	Jeffkat ZF 10	1,0	78
G	1	Jeffkat ZF 10	1,5	42
H	2	ninguno		>360
I	2	Jeffkat ZF 10	0,5	97
J	2	Jeffkat ZF 10	1,0	52
K	2	Jeffkat ZF 10	1,5	48
L	3	ninguno		>360
M	3	Jeffkat ZF 10	1,5	116

Leyenda:
DMDEE 2,2'-dimorfolinildimetiléter
Jeffkat[®] ZF 10 N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis(aminoetil)éter

- 5 Tal como puede deducirse de la tabla, se alcanzan tiempos de endurecimiento muy reducidos sólo con el catalizador según la invención N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis(aminoetil)éter (ejemplo 4 E-G, 4 I-K y 4 M) a dosificaciones del 0,5 – 1,5 % en peso.

Ejemplo 5

- 10 Con los catalizadores del ejemplo 4 A y 4 E-M se realizaron pruebas de almacenamiento a largo plazo a 50 °C en botellas ALU. Los prepolímeros alifáticos se clasifican como estables en almacenamiento cuando su viscosidad en el plazo de 14 días de almacenamiento a 50 °C es inferior al doble.

Se determinaron los contenidos de NCO y las viscosidades a 25 °C.

Ejemplo 5	Fórmula del ejemplo	Viscosidad tras 0/7/14 días [mPas]	Contenido de NCO tras 0 / 7 / 14 días [%]
A	4 A	2440/2668/2809	17,15 / 17,14 / 17,07
E	4 E	2443/2994/3423	17,51 / 16,56 / 16,22
F	4 F	2112/3355/4134	16,69 / 15,88 / 15,45
G	4 G	2845/3858/4280	16,27 / 15,40 / 15,11
H	4 H	3077/3262/3429	12,72 / 10,82 / 13,32
I	4 I	3240/3387/3509	12,31 / 11,17 / 13,05
J	4 J	3472/3591/3706	12,04 / 11,78 / 12,71
K	4 K	3656/3928/4030	11,59 / 11,18 / 10,46
L	4 L	700/699/724	14,82 / 14,65 / 14,69
M	4 M	785/842/890	13,59 / 13,35 / 13,37

- 15 En verdad se observó una ligera alteración de la estabilidad en almacenamiento con el catalizador Jeffkat[®] ZF 10 en comparación con los prepolímeros no catalizados. Sin embargo todos los prepolímeros catalizados con Jeffkat[®] ZF 10 son suficientemente estables en almacenamiento desde el punto de vista técnico de aplicación.

REIVINDICACIONES

1. Prepolímeros que contienen grupos isocianato que se endurecen con humedad a base de poliisocianatos alifáticos con contenidos de isocianato del 2 al 20 % en peso que contienen N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis(aminoetil)éter como catalizador.
- 5 2. Prepolímeros según la reivindicación 1, **caracterizados porque** el catalizador se usa en una cantidad del 0,01 al 3,0 % en peso con respecto al prepolímero.
3. Prepolímeros según la reivindicación 1, **caracterizados porque** el catalizador se usa en una cantidad del 0,5 al 1,5 % en peso con respecto al prepolímero.
- 10 4. Prepolímeros según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados porque** su contenido de grupos isocianato asciende a del 3 al 17 % en peso.
5. Prepolímeros según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** como poliisocianato alifático se usa hexametildisocianato como diisocianato monomérico y/o en forma de sus derivados.
6. Prepolímeros según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados porque** se usa isoforondisocianato como isocianato y/o en forma de sus derivados.
- 15 7. Prepolímeros según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados porque** presentan un contenido de diisocianatos monoméricos inferior al 1,0 %.
8. Uso de los prepolímeros según las reivindicaciones 1 a 7 para fabricar adhesivos, sustancias de revestimiento y sellantes.
- 20 9. Uso de los prepolímeros de las reivindicaciones 1 a 7 como sistemas de fusión en caliente de poliuretano reactivos que pueden aplicarse en caliente, que generan resistencia al enfriarse y que reaccionan entonces con la humedad.
10. Sistemas de fusión en caliente de poliuretano que contienen prepolímeros según las reivindicaciones 1 a 7.