

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 912**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/64 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08L 95/00 (2006.01)
C09D 195/00 (2006.01)
C07C 271/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2012 PCT/FR2012/052369**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13057429**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2012 E 12790592 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2768877**

54 Título: **Composición de resina de poliuretano líquida, plastificante, polimerizable que comprende dicho plastificante y sus usos**

30 Prioridad:

20.10.2011 FR 1159493

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2017

73 Titular/es:

**SOPREMA (100.0%)
14 rue de Saint-Nazaire
67100 Strasbourg, FR**

72 Inventor/es:

**DUROT, LOUIS;
BINDSCHIEDLER, PIERRE-ETIENNE;
FRANCOIS BARSEGHIAN, VIRGINIE y
PERRIN, RÉMI**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 645 912 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

Composición de resina de poliuretano líquida, plastificante, polimerizable que comprende dicho plastificante y sus usos

5

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un plastificante polimerizable de baja viscosidad que tiene un fuerte poder diluyente, lo que permite reducir o eliminar el contenido de disolvente en las composiciones líquidas de la resina de poliuretano o de la resina de poliuretano bituminosa mientras reduce o elimina las desventajas asociadas al uso de plastificantes externos (debilitamiento de la resistencia mecánica, resistencia al envejecimiento, la adhesión, debilitamiento de la resistencia al agua, etc.).

10

Además, dicho plastificante polimerizable permite mejorar la compatibilidad con materiales de alimentación de hidrocarburos en composiciones líquidas de la resina de poliuretano o de la resina de poliuretano bituminosa destinadas a ser aplicadas en una capa fina para formar un revestimiento.

15

Estado de la técnica

Los plastificantes se utilizan comúnmente en composiciones de resina de poliuretano, en particular en composiciones de resina de poliuretano monocomponente, para elevar el contenido de los sólidos, reducir la viscosidad, reducir la formación de burbujas y posiblemente reducir el costo de producción. Además, en las composiciones poliméricas compuestas, tales como en particular las composiciones de resina de poliuretano bituminosa, los aceites aromáticos y plastificantes tales como diisopropilnaftaleno, ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de diisononilo (DINP), el Mesamoll®, diisobutirato de trimetilpentanodiol (TXIB) y el ftalato de butilbenceno, tienen un papel de un agente de compatibilización que permite una composición homogénea y estable.

20

25

Generalmente, los plastificantes son exógenos e inertes, es decir, que no reaccionan con ellos mismos o con polímeros. Por el contrario, durante su adición, llamada laminación, los plastificantes exógenos espacian las cadenas de polímero, reduciendo así las interacciones entre las cadenas. Sin embargo, los plastificantes exógenos e inertes tienen algunos defectos, ya que tienen una influencia en el revestimiento final. De hecho, el plastificante espacia las cadenas de polímero, lo que conduce a un revestimiento final que tiene propiedades mecánicas y problemas de envejecimiento. Además, la extracción de las cadenas de polímeros dará un revestimiento capaz de absorber agua, lo que resultará en una hinchazón del revestimiento y, finalmente, una falta de adherencia. Sin embargo, si se desea obtener un revestimiento resistente al agua, no debe exhibir defectos de adhesión ni mayor absorción de agua. Además, el uso de un plastificante inerte exógeno no permite obtener una adhesividad suficiente para asegurar una fijación suficientemente íntima y resistente y duradera sobre diferentes soportes tales como asfalto o cemento, especialmente sobre soportes rugosos o verticales, e incluso sobre soportes horizontales con agua estancada sin imprimación.

30

35

40

Por tanto, es a menudo necesario aplicar estas composiciones que comprenden un plastificante exógeno, para proporcionar un cebador de adhesión y/o una capa adicional de protección específica.

Bayer, en su patente EP 1 108 735 divulga una composición de resina de poliuretano no bituminosa de dos componentes sin disolvente. El estado líquido de la composición se obtiene mediante el uso de un plastificante que no contiene la función isocianato NCO ni la función hidroxilo (-OH), es decir, no es polimerizable. Sin embargo, debido a la utilización masiva de este plastificante externo, el revestimiento final tiene propiedades mecánicas reducidas y una mayor sensibilidad a los rayos UV y las plagas fúngicas, tales como mohos y hongos.

45

Una importante aplicación de los revestimientos de poliuretano es al aire libre. Cuando se desea un revestimiento de color en una zona transitable, se utiliza una composición de resina de poliuretano sin bitumen, o resina de poliuretano no bituminosa que tiene una alta resistencia mecánica. Por el contrario, cuando se desea proporcionar un revestimiento sobre un área no transitable, sobre todo en un techo, se puede utilizar una composición de resina de poliuretano con bitumen o una resina de poliuretano bituminosa, que tiene una alta adhesión al sustrato bituminoso o al sustrato hormigón sin imprimación. La introducción de las mezclas bituminosas permite bajar el precio de la composición y mejorar la adhesión sobre un sustrato bituminoso, aunque también provoca dificultades adicionales asociadas a la compatibilización con resinas de poliuretano polares o prepolímeros de poliuretano que son los más comúnmente utilizados.

50

55

Actualmente, en el mercado solo se encuentran composiciones de resina de poliuretano bituminosa de dos componentes sin disolvente o también composiciones de resina de poliuretano bituminosa monocomponente con disolvente que incorporan cantidades significativas de plastificantes exógenos, generalmente en forma de aceites aromáticos y/o de alimentación de líquido o diluyente líquido. Sin embargo, los revestimientos obtenidos con este tipo de productos no se aplican sobre un soporte bituminoso. De hecho, el aceite aromático exuda, diluye el portador y se forma una capa de líquido entre el bitumen de soporte y el bitumen del revestimiento de estanqueidad. Por lo tanto, un revestimiento tal no es adecuado para la reparación de pavimento asfáltico existente. Además, las

60

65

composiciones de resina de poliuretano bituminosas monocomponente de la técnica anterior no se puede utilizar al aire libre. De hecho, después de la aplicación, el aceite plastificante se evapora, generando en un tiempo relativamente corto microfisuras en el revestimiento que debilitan las propiedades de sellado. Tales resinas de poliuretano bituminosas que usan un aceite aromático plastificante como un agente compatibilizante, son los productos convencionales y actuales en el mercado, que no pueden ser utilizados sin protección o sobre soportes bituminosos y que se emplean solamente sobre soportes de hormigón o cemento con protección.

Los productos descritos como el "sistema Tremco" en la patente US 5 319 008 de la empresa Tremco, son productos que, además de los problemas mencionados anteriormente, tienen viscosidades comprendidas entre 40 000 y 75 000 centipoises. Se trata de productos que deben ser calentados antes de la aplicación, los productos conocidos comúnmente como de "fusión en caliente" porque no son líquidos a temperatura ambiente o no son en absoluto líquidos a temperatura ambiente para ser aplicados fácilmente. Estos productos no son comercialmente viables.

En la solicitud de patente FR 2 787 801, la solicitante ha descrito una composición de resina de poliuretano líquida bituminosa, lista para el uso y estable. Esta composición es adecuada para el sellado de superficies exteriores auto-protegidas. Sin embargo, para ser utilizada industrialmente, esta composición debe contener disolvente. Sin embargo, los disolventes no son deseables, son caros y por razones ecológicas de salud pública, su uso se ha ido reduciendo progresivamente y con toda probabilidad serán prohibidos en algunos años.

La empresa Teroson en su patente US 4 871 792, divulga una composición de resina de poliuretano bituminosa lista para usar sin disolvente. La compatibilización entre el bitumen y el prepolímero se lleva a cabo mediante el uso de dos plastificantes: una resina de butiluretano-formaldehído-carbamato y 2,3-dibenciltolueno. La desventaja de esta composición es que genera formaldehído tóxico, que requiere un etiquetado de toxicidad especial que disuade a los consumidores. Además, la composición tiene una consistencia pastosa, en lugar de líquida, lo que le da un uso como material de sellado y no como un revestimiento de impermeabilización líquido aplicado. El sellante, al ser muy grueso, no necesita tener una resistencia tan buena al envejecimiento ya que solo una pequeña superficie está expuesta. Tal composición, aplicada como un revestimiento que tiene un espesor de 1 a 3 mm, no tendría suficiente resistencia en el ambiente externo y no sería aplicable al frío.

La empresa Tremco en su solicitud de patente GB 2 242 435 divulga una composición de resina de poliuretano bituminosa sin disolvente. El estado semilíquido de la composición es debido a la utilización de una molécula de tipo tensoactivo que tiene una cabeza semi-polar y una cadena alifática. Este tensoactivo es un buen compatibilizador que dispersa el bitumen en el prepolímero. Sin embargo, este agente tensoactivo no es un plastificante; un plastificante necesariamente debe añadirse además a la composición si se quiere que sea líquido. Puesto que la composición descrita no contiene disolvente, el plastificante exógeno es no polimerizable, no puede permanecer en el revestimiento final y después de la aplicación se observa un fenómeno de exudación significativa. El documento EP 1 798 248 A1 se refiere a una composición de poliuretano que tiene excelentes propiedades de adhesión y de resistencia al agua. Los Ejemplos 1 y 3 describen la reacción entre un mol de un trímero de HDI (función 3) y un mol de n-octadecanol o alcohol isoesteárico. Los presentes inventores han encontrado que es posible superar todos los inconvenientes asociados con el uso de un plastificante y/o agente compatibilizante en composiciones y productos de la técnica anterior limitando, o incluso suprimiendo el uso de disolvente, mediante el uso de un plastificante polimerizable que no permanece en la composición en la forma libre después de la aplicación y que permite la compatibilización de bitúmenes con prepolímeros.

Objeto de la invención

El plastificante polimerizable de acuerdo con la invención permite reducir la viscosidad de las composiciones de resina de poliuretano, preferiblemente de las composiciones de resinas monocomponente, lo que permite obtener las composiciones líquidas de baja viscosidad fácilmente aplicables por los usuarios con una espátula, rodillo o brocha.

Además, el plastificante polimerizable de acuerdo con la invención permite reducir, o incluso eliminar, el uso de disolvente en las composiciones de resina de poliuretano, preferiblemente las composiciones de resina de poliuretano monocomponente, lo que limita o incluso elimina las desventajas asociadas con la presencia de disolventes, concretamente:

- un olor desagradable debido a los compuestos orgánicos volátiles,
- una toxicidad que conduce a un etiquetado específico,
- problemas respecto a la normativa ambiental.

Además, el solicitante ha constatado que los revestimientos obtenidos con las composiciones de resina de poliuretano no bituminosas sin disolvente, que contienen el plastificante polimerizable se adhieren mejor a ciertos sustratos como los revestimientos obtenidos con las composiciones con disolvente, pero sin plastificante polimerizable. Esto permite una mejor adherencia para aplicar a las composiciones directamente sobre el hormigón, sin necesidad de aplicar primero una capa de imprimación adhesiva.

Además, el plastificante polimerizable de acuerdo con la invención permite mejorar la compatibilidad entre los materiales de relleno bituminosos y los prepolímeros en composiciones de resinas de poliuretano bituminosas, preferiblemente de monocomponente, lo que permite reducir o incluso eliminar el uso de agentes compatibilizadores clásicos tales como los plastificantes exógenos en las composiciones de resina de poliuretano bituminosas. Por lo tanto los revestimientos obtenidos con los plastificantes polimerizables de acuerdo con la invención no tienen las siguientes desventajas asociadas con el uso de plastificantes exógenos convencionales:

- debilitamiento de la resistencia mecánica,
- debilitamiento de la adhesión,
- envejecimiento reducido con el tiempo,
- aumento de la absorción de agua.

Por otra parte, la sustitución de plastificantes exógenos por el plastificante polimerizable en las composiciones de resina de poliuretano bituminosas suprime el fenómeno de exudación de dichos plastificantes exógenos, lo que permite aplicar las composiciones bituminosas directamente sobre el bitumen, mientras que las composiciones bituminosas que comprenden plastificantes exógenos solo se pueden aplicar en sustratos de hormigón o cemento sustratos y pueden requerir, además, la aplicación de una capa protectora por encima de la superficie del asfalto.

Así, la presente invención se refiere a un plastificante polimerizable, composiciones de resina de poliuretano líquida, preferiblemente monocomponente estables, su contenido y su uso para la fabricación de revestimientos de estanqueidad o protección en la que dicho plastificante ya no está en estado libre, pero se polimeriza.

Los revestimientos obtenidos tienen una buena resistencia mecánica, resisten a los rayos UV, al envejecimiento oxidativo, al agua y a las agresiones químicas y no muestran defectos superficiales ni defectos de adherencia (burbujas, hinchazón o exudación). Tales revestimientos pueden ser transitables y son particularmente adecuados para su uso en el entorno externo sin protección como revestimientos de estanqueidad.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

En la presente invención, por “composición líquida” se entiende una composición que tiene una viscosidad comprendida entre 1.000 y 40.000 centipoises, dicha viscosidad se mide a 23 °C usando un viscosímetro Brookfield (para las viscosidades inferiores a 10.000 centipoises, las mediciones se realizan con el módulo R5 a una velocidad de 30 rev/min y para las viscosidades superiores a 10.000 centipoises, las mediciones se realizan con el módulo R6 a una velocidad de 20 rev/min). Una viscosidad de este tipo permite la aplicación de la composición, en particular con un rodillo que comúnmente se conoce como “rodillo de pata de conejo” o un cepillo para formar capas de 0,5 a 2 mm en una o más aplicaciones.

Por “composición monocomponente o composición lista para su uso” se entiende una composición que está destinada a ser aplicada como tal por el usuario final, es decir por el trabajador que llevará a cabo el revestimiento de estanqueidad. Tal composición lista para usar se denomina convencionalmente en la técnica como “monocomponente”, en contraposición a las composiciones que requieren la adición de un catalizador o endurecedor u otro reactivo antes de su uso o para ser mezclados durante una duración limitada (unas horas) antes de ser aplicados.

Por “composición estable” se entiende una composición que se puede almacenar durante al menos cuatro meses sin observar ningún cambio de fase o el apelmazamiento.

Por “revestimiento transitable” se entiende un revestimiento que tiene una resistencia mecánica suficiente para permitir la circulación de personas y vehículos en su superficie libre.

Por “revestimiento que tiene una buena resistencia mecánica” se entiende un revestimiento que presenta una resistencia a la rotura superior o igual a 2 MPa para un revestimiento no transitable y una resistencia a la rotura superior o igual a 5 MPa para un revestimiento transitable (la resistencia a la rotura se mide en un aparato Instron de acuerdo con la norma EN ISO 527-3). Convencionalmente, en la práctica, para un alargamiento mayor que 100 %, un revestimiento no transitable presenta una resistencia a la fractura de 2 a 3 MPa y un revestimiento transitable presenta una resistencia a la rotura de 5 a 8 MPa. Los valores más altos para un revestimiento transitable son, por supuesto aceptables.

Por “prepolímero” se entiende un producto de reacción de un polioliol o una mezcla de polioliol que tiene un número de grupos OH de entre 1,5 y 3 y un peso molecular entre 900 y 3.000 g/mol, preferiblemente entre 1.000 y 2.800 g/mol y más preferiblemente entre 1.500 y 2.500 g/mol con un poliisocianato o una mezcla de poliisocianato que tiene un número de función NCO entre 1,6 y 3; en una relación tal que el número de grupos funcionales NCO del poliisocianato o de la mezcla de poliisocianato respecto al número de funciones OH del polioliol o de la mezcla del polioliol es de aproximadamente 1,5 a 2,5.

Por "poliisocianato" se entiende un compuesto que tiene más de una función isocianato, el diisocianato puede por lo tanto también ser designado en el presente documento como poliisocianato.

5 Por "TDI" se entiende tolueno diisocianato.

Por "MDI" se entiende difenilmetano diisocianato.

Por "HDI" se entiende hexametilen diisocianato.

10 Por "IPDI" se entiende isoforona diisocianato.

Por "número de -OH de la molécula [A]" se entiende el número de grupos OH presentes en la molécula [A].

15 Por "índice de hidroxilo de [A]" se entiende el número total de grupos hidroxilo reactivos en [A], este valor se puede medir por retrovaloración con hidróxido de potasio. El índice de hidroxilo se expresa en mg de KOH/g, lo que corresponde a la cantidad de KOH en mg, que se requiere para neutralizar 1 g de [A].

20 Por "disolvente" se entiende los disolventes usados convencionalmente en las composiciones de resina de poliuretano, siendo dichos disolventes inertes a los reactivos contenidos en la composición líquida a temperatura ambiente y que tienen una temperatura de ebullición inferior a 240 °C.

25 Por "plastificante exógeno" se entiende una molécula o un oligómero añadido a las composiciones de resina polimérica tal como una composición de resina de poliuretano, para dar como resultado el material resultante más flexible, menos resistente, más elástico y/o más fácil de manipular, pudiendo ser dicho plastificante exógeno inerte, es decir, que no incluye grupos funcionales reactivos que le permitan reaccionar con sí mismo o con los prepolímeros contenidos en la composición.

30 Por alquilo se entiende un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que tiene la fórmula general C_nH_{2n+1} donde n es mayor o igual a 1. Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados y pueden estar sustituidos por los grupos indicados en la presente solicitud.

35 Por arilo se entiende un grupo hidrocarbilo poliinsaturado, aromático, que tiene un solo anillo (es decir, fenilo) o múltiples anillos condensados (por ejemplo naftilo) o más anillos conectados por un enlace covalente (por ejemplo, bifenilo), que contienen generalmente de 5 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 10, y en el que al menos un anillo es aromático. El anillo aromático puede incluir opcionalmente de uno a dos anillos adicionales (ya sea cicloalquilo, heterocicloalquilo o heteroarilo) condensados. El término arilo incluye también los derivados parcialmente hidrogenados de los sistemas de anillos carbocíclicos descritos anteriormente.

40 Cuando se utilizan los sufijos "eno" o "diil" junto con un grupo alquilo, esto significa que el grupo alquilo definido anteriormente, tiene dos enlaces sencillos como puntos de unión a otros grupos.

Por arilalquilo o heteroarilalquilo se entiende un sustituyente alquilo lineal o ramificado que tiene un átomo de carbono unido a un anillo arilo o heteroarilo.

45 Por heteroarilo se entiende un anillo o dos anillos condensados o conectados por un enlace covalente, que comprende de 5 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono, en el que al menos uno de los anillos es aromático y donde al menos uno o más átomos de carbono están sustituidos por oxígeno, nitrógeno y/o azufre. El término heteroarilo también incluye los sistemas descritos anteriormente que tienen un grupo arilo, cicloalquilo, heteroarilo o heterocicloalquilo condensado.

50 Por cicloalquilo se entiende un hidrocarbilo monovalente, cíclico, saturado o insaturado, que tiene uno o dos anillos y que tiene de 3 a 10 átomos de carbono.

55 Por heterocicloalquilo se entiende un cicloalquilo en el que al menos un átomo de carbono se sustituye por un átomo de oxígeno, nitrógeno y/o azufre.

Por arilcicloalquilo o heteroarilcicloalquilo se entiende un cicloalquilo condensado o enlazado por un enlace covalente a un anillo arilo o heteroarilo.

60 Por arilheterocicloalquilo o heteroarilheterocicloalquilo se entiende un heterocicloalquilo condensado o unido por un enlace covalente a un anillo arilo o heteroarilo.

65 Por hidrocarbilo monoinsaturado o poliinsaturado se entiende una cadena de hidrocarburo que tiene de 2 a 30 átomos de carbono que puede comprender al menos una insaturación.

Los grupos alquilo, arilo, arilalquilo, arilcicloalquilo, arilheterocicloalquilo, heteroarilo, heteroarilalquilo, hidrocarbilo con al menos una insaturación, cadena de hidrocarburo mono o poliinsaturada, pueden comprender además uno o varios sustituyentes convencionales seleccionados de: halógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, halógenoalquilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, arilheterocicloalquilo.

5 Plastificante polimerizable

10 Un primer objeto de la invención es un plastificante polimerizable constituido por una cadena de hidrocarburo uno de cuyos extremos lleva además una función isocianato, comprendiendo dicha cadena de hidrocarburo y/o estando sustituida por un anillo aromático y/o un anillo alifático y/o dicha cadena de hidrocarburo está sustituido con al menos dos cadenas de hidrocarburo que pueden contener una insaturación y el número de funciones isocianato son estrictamente mayor que 1, preferiblemente mayor que 1,2, más preferiblemente mayor que 1,5 y menor o igual a 2,2.

15 La cadena de hidrocarburo de la que un extremo lleva más de una función isocianato no debe ser una cadena puramente alifática no sustituida de modo que el plastificante polimerizable de acuerdo con la invención tiene un poder diluyente suficiente para sustituir parte o la totalidad del disolvente de una composición líquida de resina de poliuretano.

20 Preferiblemente, las dos cadenas de hidrocarburo pueden contener una insaturación que puede sustituir la cadena de hidrocarburo, un extremo de la cual lleva más de una función isocianato que no incluye átomos de oxígeno, que preferiblemente no incluye átomos distintos al carbono y al hidrógeno.

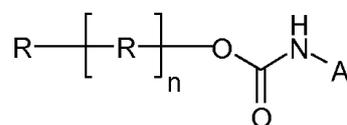
25 El número de funciones isocianato se estima mediante el cálculo después de la titulación del NCO por retrovaloración del exceso de dibutilamina con ácido clorhídrico (de acuerdo con la norma EN ISO 14896-2006).

El plastificante polimerizable de acuerdo con la invención tiene un peso molecular comprendido entre 600 y 3.000 g/mol, preferiblemente entre 700 y 2.500 g/mol, más preferiblemente entre 800 y 2.000 g/mol.

30 El plastificante polimerizable de acuerdo con la invención debe tener una viscosidad lo más baja posible, entendiéndose que debe incluirse en composiciones líquidas que tienen un contenido limitado, o incluso exentas del disolvente. Una viscosidad aceptable está comprendida entre 400 y 14.000 centipoises, preferiblemente entre 1.300 y 13.000 centipoises y aún más preferiblemente entre 2.000 y 12.000 centipoises, medida con un viscosímetro Brookfield (móvil 6, velocidad 20 rev/min, 25 °C). En el caso de un plastificante preparado a base de poliisocianato alifático, la viscosidad estará en el intervalo de 5.000 a 14.000 centipoises, mientras que en el caso de un plastificante preparado a base de poliisocianato aromático, la viscosidad será menor, del orden de 400 a 4.000 centipoises. El poder diluyente y la baja viscosidad del plastificante polimerizable se deben a la presencia de una cadena de hidrocarburo que no es una cadena puramente alifática no sustituida y con un número menor de funciones isocianato o igual a 2,2 presente en un solo extremo. En efecto, si el plastificante polimerizable incluye grupos funcionales isocianato en más de uno de los extremos, la viscosidad será demasiado alta para que sea utilizado como diluyente en lugar de todo o parte del disolvente contenido en una composición de resina de poliuretano líquida. Además, este producto es un buen agente compatibilizante de prepolímeros con mezclas bituminosas que utilizan bitúmenes naturales o sintéticos gracias a su cadena de hidrocarburo que lleva o está sustituida por un anillo aromático y/o un anillo alifático y/o su cadena de hidrocarburo está sustituida por al menos dos cadenas de hidrocarburo que pueden contener una insaturación.

El objeto plastificante polimerizable de la invención está destinado a incluirse en composiciones de resina de poliuretano o de resinas de poliuretano líquidas bituminosas, preferiblemente monocomponente estables, que también contienen prepolímeros. Después de aplicar la composición a una superficie, el plastificante polimerizable polimeriza con tales prepolímeros. A diferencia de un plastificante convencional que puede exudar con el envejecimiento después de la aplicación, el plastificante polimerizable de acuerdo con la invención no exudará porque ya no existe en estado libre en el revestimiento final. Los defectos relacionados con el fenómeno de la exudación, tales como la disminución de la adhesión al sustrato y el rendimiento mecánico, la absorción de agua, la mala resistencia al envejecimiento, el aumento de la sensibilidad a los rayos UV y a los hongos parásitos y la aparición de burbujas y la formación de ampollas sobre el revestimiento, se pueden, por lo tanto, evitar mediante la aplicación del plastificante polimerizable de acuerdo con la invención.

De acuerdo con una realización particular, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (I) siguiente:



(I)

60

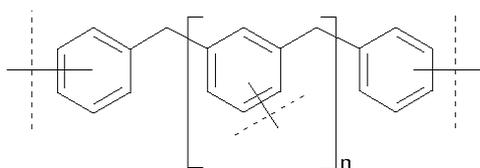
donde cada R representa independientemente una unidad que no lleva una función hidroxilo ni ninguna función isocianato y que se selecciona del grupo que comprende:

- 5 - alquilo,
- cicloalquilo,
- arilo,
- heteroarilo,
- arilcicloalquilo,
- arilheterocicloalquilo,
- 10 - heteroarilalquilo,
- heteroarilcicloalquilo,
- hidrocarbilo mono-o poliinsaturado;

15 y donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún más preferiblemente entre 5 y 25; y donde A es un grupo que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1, preferiblemente mayor que 1,2, más preferiblemente mayor que 1,5 y menor o igual a 2,2; con la condición de que la fórmula (I) comprenda al menos un anillo aromático o alifático en al menos una unidad R o al menos dos unidades R alquilo sustituidos con una cadena alquilo.

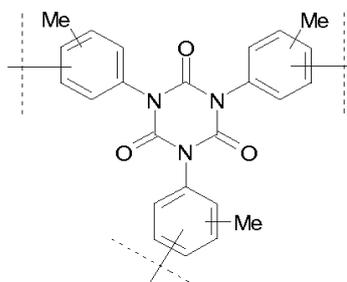
20 Preferiblemente, el "grupo" A es:

- una cadena de polímero (procedente del MDI polimérico) que corresponde a la fórmula (A1):



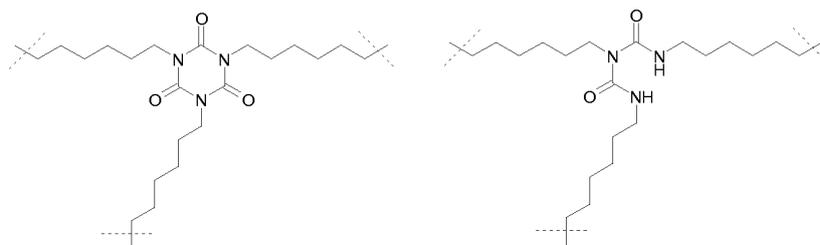
25 (A1),

- un radical que corresponde a la fórmula (A2) o un radical relacionado con un trímero TDI:



(A2) ,

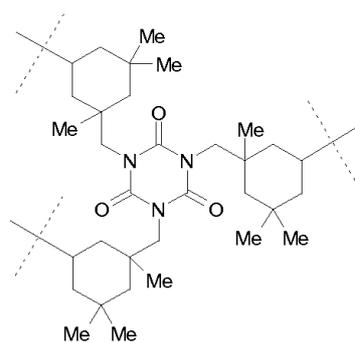
- 30
- un radical que corresponde a una de las fórmulas (A3) y/o (A4) o un radical relacionado con un trímero de HDI:



(A3)

(A4) ,

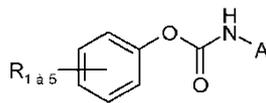
- 35
- un radical que corresponde a la fórmula (A5) o un radical relacionado con un trímero de IPDI:



(A5) ,

donde cada línea de puntos representa un punto de unión a una función NCO o a un grupo -NHCOO-(R)_n-R de fórmula (I) del plastificante polimerizable y con la condición de que haya al menos una línea de puntos que sea un punto de unión a dicho grupo -NHCOO-(R)_n-R y que las líneas restantes representen un punto de unión a una función NCO.

De acuerdo con una realización preferida, el plastificante polimerizable tiene la siguiente fórmula general (II):



(II)

donde los sustituyentes R_{1 a 5} son cada uno independientemente:

- halógeno,
- alquilo,
- halógenoalquilo,
- cicloalquilo,
- arilo,
- alcoxi,
- arilalquilo,
- heteroarilo,
- cadena de hidrocarburo mono o poliinsaturada;

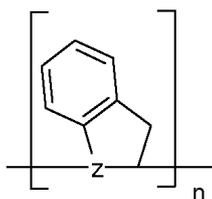
y donde R_{1 a 5} no contiene ninguna función hidroxilo o isocianato;

y donde al menos uno de R_{1 a 5} representa una cadena de polímero de hidrocarburo que comprende y/o está sustituida por al menos una unidad repetitiva:

- alquilo,
- arilo,
- arilalquilo,
- arilcicloalquilo,
- arilheterocicloalquilo,
- heteroarilo,
- heteroarilalquilo,
- heteroarilcicloalquilo,
- heteroarilheterocicloalquilo,
- hidrocarbilo con al menos una insaturación;

y donde A es un grupo que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1, preferiblemente mayor que 1,2, más preferiblemente mayor que 1,5 y menor o igual a 2,2.

De acuerdo con una realización particular, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (II), donde la cadena de polímero de hidrocarburo tiene la fórmula general (IIIa) en la que Z es un átomo de carbono y/u oxígeno y n está comprendida entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún más preferiblemente entre 5 y 25.



(IIIa)

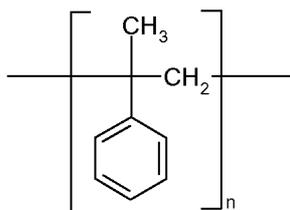
De acuerdo con una realización particular, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (II), donde la cadena de polímero de hidrocarburo tiene la fórmula general (IIIa) en la que Z es un átomo de carbono y/u oxígeno, donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún más preferiblemente entre 5 y 25, y en la que A es un radical que corresponde a la fórmula (A2) o un radical relacionado con un trímero de TDI que contiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor o igual a 2,2.

De acuerdo con otra realización, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (II), donde la cadena de polímero de hidrocarburo corresponde a la fórmula general (IIIa) en la que Z es un átomo de carbono y/u oxígeno, donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún más preferiblemente entre 5 y 25, y donde A es un radical que corresponde a una de las fórmulas (A3) y/o (A4) o un radical relacionado con un trímero HDI que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 2,2.

De acuerdo con otra realización, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (II), donde la cadena de polímero de hidrocarburo tiene la fórmula general (IIIa) en la que Z es un átomo de carbono y/u oxígeno, donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún más preferiblemente entre 5 y 25 y donde A es un radical de fórmula (A5) o un radical relacionado con un trímero de IPDI que contiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor o igual a 2,2.

De acuerdo con una realización particularmente preferida, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (II), donde la cadena de polímero de hidrocarburo tiene la fórmula general (IIIa) en la que Z es un átomo de carbono y/u oxígeno, donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún más preferiblemente entre 5 y 25 y donde A es una cadena de polímero (procedente del MDI polimérico) que corresponde a la fórmula (A1) que contiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 e inferior o igual a 2,2.

De acuerdo con una realización particular, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (II), donde la cadena de polímero de hidrocarburo tiene la fórmula general (IIIb) en la que n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y más preferiblemente aún entre 5 y 25.



(IIIb)

De acuerdo con una realización particular, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (II), donde la cadena de polímero de hidrocarburo tiene la fórmula general (IIIb), donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún más preferiblemente entre 5 y 25 y donde A es un radical que corresponde a la fórmula (A2) o un radical relacionado con un trímero TDI que contiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 2,2.

De acuerdo con otra realización, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (II), donde la cadena de polímero de hidrocarburo corresponde a la fórmula general (IIIb), donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún más preferiblemente entre 5 y 25, y donde A es un radical que corresponde a una de las fórmulas (A3) y/o (A4) o un radical relacionado con un trímero de HDI que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 e inferior o igual a 2,2.

De acuerdo con otra realización, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (II), donde la cadena de polímero de hidrocarburo tiene la fórmula general (IIIb), donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún más preferiblemente entre 5 y 25, y donde A es un radical que corresponde a la fórmula (A5) o un radical relacionado con un trímero de IPDI radical que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor

que 1 y menor o igual a 2,2.

De acuerdo con una realización particularmente preferida, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (II), donde la cadena de polímero de hidrocarburo tiene la fórmula general (IIIb), donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y más preferiblemente aún entre 5 y 25 y donde A es una cadena de polímero (procedente del MDI polimérico) que corresponde a la fórmula (A1) que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor o igual a 2,2.

Dicho plastificante polimerizable de acuerdo con la invención se puede obtener por reacción entre:

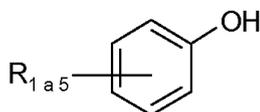
- un componente de tipo alcohol que consiste en una cadena de hidrocarburo que comprende y/o está sustituida por un anillo aromático y/o un anillo alifático y/o la cadena de hidrocarburo del compuesto de tipo alcohol está sustituida con al menos dos cadenas de hidrocarburo que pueden contener una insaturación y donde dicho compuesto de tipo alcohol tiene un número de -OH comprendido entre 0,8 % y 2,5 %, preferiblemente entre 1,3 % y 2,4 % y más preferiblemente todavía entre 1,4 % y 1,7 % en peso respecto al peso de dicho compuesto y;
- un poliisocianato que comprende de 2,1 a 3,2 funciones isocianato, preferiblemente de 2,5 a 3,1 funciones isocianato.

Generalmente, el compuesto de tipo alcohol es una resina que tiene una única función alcohol, es decir, una resina monohidroxilada llamada también monoalcohol, preferiblemente una resina monohidroxilada fenólica también conocida como monoalcohol fenólico.

A título de ejemplo como resinas monohidroxiladas se puede citar resinas terpénicas, tales como α -pineno, β -pineno, dipenteno, D-limoneno y trementina. A título de ejemplo como resinas fenólicas monohidroxiladas se puede citar las descritas en Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, vol. 12, páginas 539-545 (Verlag Chemie, Weinheim 1976); Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª edición, vol. 12, páginas 852-869 (John Wiley, Nueva York 1980) y la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 7, páginas 758-782 (John Wiley & Sons, Nueva York 1987).

Los ejemplos de monoalcoholes fenólicos preferidos incluyen resinas fenólicas de alfa-metilestireno y las resinas fenólicas de cumarona.

Un ejemplo de compuesto de tipo alcohol es un monoalcohol fenólico de la fórmula general (IV):



(IV)

donde R_{1a5} son cada uno independientemente:

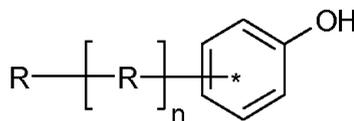
- halógeno,
- alquilo,
- halógenoalquilo,
- cicloalquilo,
- arilo,
- alcoxi,
- arilalquilo,
- heteroarilo,
- cadena de hidrocarburo mono o poliinsaturada;

y R_{1a5} no contiene ninguna función hidroxilo ni ninguna función isocianato; y donde uno al menos de R_{1a5} representa una cadena de polímero de hidrocarburo que comprende y/o está sustituida por al menos una unidad repetitiva:

- alquilo,
- arilo,
- arilalquilo,
- arilcicloalquilo,
- arilheterocicloalquilo,
- heteroarilo,
- heteroarilalquilo,

- heteroarilcicloalquilo,
- heteroarilheterocicloalquilo,
- hidrocarbilo con al menos una insaturación.

5 Otro ejemplo de monoalcohol fenólico tiene la fórmula general (V) donde cada R representa independientemente un arilheterocicloalquilo y/o un arilcicloalquilo que tiene de 9 a 10 átomos de carbono y/o una unidad derivada de la polimerización de alfa-metilestireno.



(V)

10 Un ejemplo particular de resina fenólica es una resina de la fórmula general (V) donde cada R representa independientemente benzofuranilo o indenilo.

15 Un ejemplo preferido de resina fenólica es una resina de la fórmula general (V) donde cada R representa una unidad derivada de la polimerización del alfa-metilestireno.

20 Un ejemplo preferido de monoalcohol fenólico es una resina de cumarona sustituida con un fenol en un extremo, tal como en particular la resina Novares® CA 100 o la resina Novares® 120 comercializadas por la empresa RÜTGERS o una resina de alfa-metilestireno sustituida en un extremo con un fenol tal como en particular la resina Nevoxy® EPX-L5 comercializada por la sociedad NEVILLE, la resina Novares® LA 300 (CAS 68512-30-1) comercializada por la empresa RÜTGERS o la resina Epodil® L comercializada por la empresa AIR PRODUCTS o una resina de hidrocarburo aromática fenólica tal como la resina Novares® LC 15 o la resina Novares® LC 20 comercializadas por la empresa RÜTGERS.

25 De acuerdo con una realización preferida, el monoalcohol fenólico es la resina Novares® LA 300 (CAS 68512-30-1).

El poliisocianato puede ser, en particular, un poliisocianato aromático, alifático o cicloalifático.

30 Dicho poliisocianato se puede seleccionar del grupo que consiste en un trímero de TDI, un MDI polimérico, un trímero de HDI, un trímero de IPDI y mezclas de los mismos.

35 Un ejemplo de poliisocianato aromático utilizable es un polímero de difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico que tiene 2,7 funciones isocianato, tales como, en particular, Suprasec® 5025 comercializado por la compañía Huntsman.

Un ejemplo de poliisocianato alifático utilizable es un trímero de HDI que tiene aproximadamente 3 funciones isocianato, tal como Desmodur® N3300 o Desmodur® N100 comercializados por Bayer.

40 Composición de resina de poliuretano

45 Un segundo objeto de la invención es una composición de resina de poliuretano, preferiblemente una composición de resina de poliuretano líquida monocomponente estable que comprende además un prepolímero, el plastificante polimerizable descrito anteriormente. De acuerdo con una realización particular, la composición de resina de poliuretano comprende el plastificante polimerizable descrito anteriormente, un prepolímero, y opcionalmente un disolvente, catalizador, cargas líquidas y/o cargas sólidas.

50 Preferiblemente, la composición de resina de poliuretano de acuerdo con la invención no es una composición de espuma de poliuretano. Por lo tanto, de acuerdo con una realización particular, la composición de acuerdo con la invención no se mezcla con agua para polimerizar y dar una espuma de poliuretano. Del mismo modo la composición de acuerdo con la invención no está destinada a ser mezclada con un agente de soplado tal como en particular un gas, por ejemplo propano, butano, isobutano, dióxido de carbono, monóxido de carbono o éter de dimetilo para formar una espuma de poliuretano.

55 Los prepolímeros son productos comerciales, pero también pueden sintetizarse antes de preparar la composición de resina de poliuretano. Generalmente, los prepolímeros se forman por reacción entre:

- un poliol que tiene de 1,5 a 3 funciones OH y un peso molecular comprendido entre 900 y 3.000 g/mol, preferiblemente entre 1.000 y 2.800 g/mol y más preferiblemente entre 1.500 y 2.500 g/mol; y
- un di- y/o poliisocianato que tiene de 1,6 a 3 funciones NCO;

en una relación tal que el número de funciones NCO del poliisocianato con respecto al número de funciones OH del polioliol es de 1,5 a 2,5.

5 El polioliol usado para formar el prepolímero puede ser en particular un polioliol de tipo poliéter, poliéster, polibutadieno, policarbonato y mezclas de los mismos.

El polioliol de tipo poliéter puede ser, en particular, un polipropilenglicol, un polietilenglicol, un polipropilenglicol triol de glicerina, un polietilenglicol triol glicerina o un politetrahidrofurano.

10 El polioliol de tipo poliéster puede ser en particular una policaprolactona, un poliéster de ácidos grasos diméricos que tienen de 34 a 36 átomos de carbono, un poliadipto de poliéster o un polifalato de poliéster.

El polioliol policarbonato puede ser concretamente un policarbonato de hexano-1,6-diol.

15 Preferiblemente, el polioliol que tiene de 1,5 a 3 funciones OH y un peso molecular entre 900 y 3.000 g/mol utilizado en la formación del prepolímero es un politetrahidrofurano, un policarbonato de hexano-1,6-diol, un poliéster de ácidos grasos diméricos que tiene de 34 a 36 átomos de carbono, una policaprolactona o un polibutadieno hidroxilado.

20 El di- y/o poliisocianato utilizado para formar el prepolímero pueden ser, en particular, el MDI, el MDI polimérico, el TDI, un trímero de TDI, el HDI, un trímero de HDI, el IPDI, un trímero de IPDI y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el di- y/o poliisocianato usado en la formación del prepolímero es el MDI, el MDI polimérico, el TDI, un trímero de TDI y sus mezclas.

25 Las cargas que pueden ser introducidas en la presente composición son concretamente cargas líquidas que son plastificantes exógenos, bitúmenes naturales o sintéticos o una mezcla bituminosa líquida también llamada "cut-back" y cargas sólidas, tales como pigmentos, carbonato de calcio, óxido de titanio o de otro tipo.

30 El catalizador que puede ser introducido en la presente composición permite acelerar la polimerización de la composición. Los catalizadores que pueden utilizarse en la composición de acuerdo con la invención son catalizadores utilizados convencionalmente en las composiciones de poliuretano. A modo de ejemplo se pueden mencionar catalizadores organometálicos a base de bismuto, vanadio, o estaño, tales como dilaurato de dibutilestaño, aminas terciarias tales como Jeffcat® DMDLS comercializados por la empresa Huntsman.

35 La presente composición contiene poco o ningún disolvente. Por poco disolvente se entiende un contenido de disolvente inferior al 10 %, preferiblemente menos de 5 %, más preferiblemente menos de 2 % en peso con respecto al peso de la composición. De hecho, el objeto plastificante polimerizable de la invención tiene un alto poder de reducción de la viscosidad. Así, las composiciones producidas con dicho plastificante polimerizable son líquidas incluso si contienen poco o ningún disolvente. Esta ventaja es una ventaja económica y ecológica considerable

40 De acuerdo con una realización particularmente preferida, las composiciones no contienen ningún disolvente en absoluto.

Una composición de acuerdo con la invención comprende:

- 45
- de 30 a 90 %, preferiblemente de 35 a 75 % y aún más preferiblemente de 40 a 60 % en peso de un prepolímero con respecto al peso de la composición;
 - de 10 a 70 %, preferiblemente de 15 a 50 % y aún más preferiblemente de 20 a 45 % en peso de plastificante polimerizable con respecto al peso de la composición;

50

 - de 0 a 20 %, preferiblemente de 2 a 15 % y aún más preferiblemente de 5 a 10 % en peso de una carga sólida con respecto al peso de la composición;
 - de 0 a 60 %, preferiblemente de 5 a 40 % y aún más preferiblemente de 10 a 35 % en peso de una carga líquida con respecto al peso de la composición;
 - de 0 a 10 %, preferiblemente de 0 a 5 % y aún más preferiblemente de 0 a 2 % en peso de disolvente con respecto al peso de la composición;

55

 - de 0 a 5 %, preferiblemente de 0,5 a 3 % y más preferiblemente de 1,2 a 2 % en peso de catalizador con respecto al peso de la composición.

Métodos

60 La presente invención también se refiere a un método para disminuir la cantidad de disolvente en las composiciones de resina de poliuretano o en las composiciones de resina de poliuretano bituminosa, preferiblemente monocomponente. Este método consiste en añadir el plastificante polimerizable de acuerdo con la invención a los constituyentes de una composición de resina de poliuretano o de una composición de resina de poliuretano bituminosa clásica, en lugar de una parte o de la totalidad del disolvente y/o los plastificantes exógenos usados

65

convencionalmente.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite reducir el contenido de disolvente por debajo del 10 %, preferiblemente por debajo del 5 % e incluso más preferiblemente por debajo del 2 %. En una realización preferida, se puede eliminar todo el disolvente.

La presente invención tiene igualmente por objeto un método para disminuir o incluso eliminar la cantidad de plastificante exógeno en las composiciones de resina de poliuretano o en las composiciones de resina de poliuretano bituminosa, preferiblemente monocomponentes. Este método consiste en añadir el plastificante polimerizable de acuerdo con la invención a los constituyentes de una composición de resina de poliuretano o de una composición de resina de poliuretano bituminosa clásica, en lugar de una parte o la totalidad del plastificante o plastificantes exógenos utilizados convencionalmente.

La presencia del plastificante polimerizable de acuerdo con la invención también permite incorporar bitúmenes naturales o sintéticos en una composición de poliuretano que no contiene ningún agente compatibilizante tales como plastificantes exógenos y que permite obtener una composición líquida y estable.

Uso

Otro objeto de la invención es el uso del plastificante polimerizable como se ha descrito previamente en las composiciones de resina de poliuretano, preferiblemente en las composiciones de resina de poliuretano monocomponente estables. El uso de plastificante polimerizable de acuerdo con la invención permite reducir la viscosidad de la composición y mejorar la compatibilización entre las cargas de hidrocarburos y los prepolímeros, lo que permite obtener una composición estable.

La invención también se refiere al uso de la composición de acuerdo con la invención para producir un revestimiento, especialmente un revestimiento de estanqueidad que tiene una buena resistencia mecánica, es resistente a los rayos UV, al envejecimiento oxidativo, al agua y a las agresiones químicas y que no tiene defectos superficiales ni defectos de adherencia (burbujas, hinchazón o exudación). Tales revestimientos pueden ser transitables y son particularmente adecuados para su uso en el entorno externo sin protección como revestimientos de estanqueidad. Los revestimientos obtenidos tienen una absorción de agua bastante satisfactoria, es decir, menos del 8 % después de 28 días de inmersión en agua a 20 °C. Los revestimientos obtenidos por el uso de la composición de acuerdo con la invención pueden cubrir las superficies horizontales, oblicuas, verticales, rugosas y/o que tienen puntos singulares.

Las composiciones de resina de poliuretano no bituminosas se utilizan preferiblemente para sellar superficies horizontales al aire libre transitables, como balcones, gradas de estadios, aparcamientos, patios de casas, etc.

Las composiciones de resina de poliuretano bituminosas se utilizan preferiblemente para hacer bordes, es decir, para conseguir un revestimiento estanco entre una superficie bituminosa y una pared vertical o un punto singular o incluso para renovar tejados.

La invención se describirá en más detalle usando los siguientes ejemplos que son meramente ilustrativos.

Ejemplos

En los ejemplos, las partes se expresan en peso. Las viscosidades se midieron usando un viscosímetro Brookfield, móvil 5 o 6, con una velocidad de 20 rev/min a 23 °C, menos de una semana después de la fabricación del producto o la composición.

En los ejemplos se utilizan los siguientes productos comerciales y acrónimos:

Novares® LA 300: resina de alfa-metilestireno terminada por un fenol (CAS 68512-30-1) que tiene un número de -OH entre 1,7 y 2,2 comercializada por la empresa RÜTGERS.

Suprasec® 5025: MDI polimérico que tiene 2,7 funciones isocianato comercializado por la empresa HUNTSMAN.
Suprasec® 2385: MDI modificado que tiene dos funciones isocianato comercializado por la empresa HUNTSMAN.

Desmodur® N3300: trímero de HDI que tiene 3 funciones isocianato comercializado por la empresa BAYER.

Desmodur® L 75: trímero de TDI que tiene 3 funciones isocianato comercializado por la empresa BAYER.

Desmodur® Z 4470: trímero de IPDI que tiene tres funciones isocianato, en solución al 70 % en acetato de butilo o un disolvente nafta, comercializado por la empresa BAYER.

Voranol® 2000: polipropilenglicol que tiene un peso molecular de 2.000 g/mol (CAS 025322-69-4), comercializado por la empresa DOW CHEMICAL.

Voranol® CP 450: polipropilenglicol triol de glicerina (CAS 025791-96-2) que tiene un peso molecular de 450 g/mol comercializado por la empresa DOW CHEMICAL.

Terathane® 2000: politetrahidrofurano que tiene un peso molecular de 2.000 g/mol (CAS 24979-97-3)

comercializado por la empresa DUPONT.

Voranate® T80: TDI comercializado por la empresa DOW CHEMICAL.

Ruetasolv® Di: aceite aromático plastificante de diisopropilnaftaleno comercializado por la empresa RUTGERS.

5 Incozol® LV: bis-oxazolidina que comprende un grupo carbonato (CAS 145899-78-1) comercializado por la empresa INCOREZ.

PCP 1000: policaprolactona que tiene 2 funciones OH y un peso molecular de 1.000 g/mol comercializado por la empresa SOLVAY.

10 **Ejemplo 1: Preparación de un plastificante polimerizable**

En un reactor se mezclan los siguientes componentes:

100 partes de resina Novares® LA 300,
25 partes de Suprasec® 5025.

15 La mezcla se calienta al menos 12 horas a aproximadamente 100 °C.

Se obtiene un plastificante polimerizable que tiene una viscosidad de 1.300 centipoises y un peso molecular de 1.600 g/mol.

20 **Ejemplo 2: Preparación de un plastificante polimerizable**

En un reactor se mezclan los siguientes componentes:

25 100 partes de Novares® LA 300,
36 partes de Suprasec® 5025.

La mezcla se calienta al menos 12 horas a aproximadamente 100 °C.

30 Se obtiene un plastificante polimerizable que tiene una viscosidad de 1.500 centipoises y un peso molecular de 1.300 g/mol.

Ejemplo 3: Preparación de un plastificante polimerizable

35 En un reactor se mezclan los siguientes componentes:

100 partes de Novares® LA 300,
36 partes de Desmodur® N3300.

40 La mezcla se calienta al menos 12 horas a aproximadamente 100 °C.

Se obtiene un plastificante polimerizable que tiene una viscosidad de 9.000 centipoises y un peso molecular de 1.700 g/mol.

45 **Ejemplo 4: Preparación de un plastificante polimerizable**

Se procede como en el Ejemplo 2, variando las cantidades como sigue:

50 100 partes de Novares® LA 300
38 partes de Suprasec® 5025.

Se obtiene un plastificante polimerizable que tiene una viscosidad de aproximadamente 1.500 centipoises y un peso molecular de 2.200 g/mol.

55 **Ejemplo 5: Preparación de un plastificante polimerizable**

Se procede como en el Ejemplo 2, variando las cantidades como sigue:

60 100 partes de Novares® LA 300
60 partes de Desmodur® L 75.

Se obtiene un plastificante polimerizable que tiene una viscosidad de aproximadamente 1.200 centipoises y un peso molecular de 1.659 g/mol.

65

Ejemplo 6: Preparación de un plastificante polimerizable

Se procede como en el Ejemplo 2, variando las cantidades como sigue:

- 5 100 partes de Novares® LA 300
 60 partes de Desmodur® Z 4470.

Se obtiene un plastificante polimerizable que tiene una viscosidad de aproximadamente 700 centipoises y un peso molecular de 1.666 g/mol.

10

Ejemplo 7: Preparación de un plastificante polimerizable

Se procede como en el Ejemplo 2, variando las cantidades como sigue:

- 15 100 partes de Novares® LA 300
 40 partes de Desmodur® N 3300.

Se obtiene un plastificante polimerizable que tiene una viscosidad de aproximadamente 2.500 centipoises y un peso molecular de 1.400 g/mol.

20

Ejemplo 8: Preparación de una composición de resina de poliuretano líquida (Comparativo)

En un reactor se mezclan los siguientes ingredientes para formar el prepolímero:

- 25 200 partes de Voranol® 2000,
 24 partes de Voranol® CP 450,
 60 partes de Voranate® T80.

La mezcla se agitó a 80 °C durante 2 horas y a continuación, después de enfriar a 40 °C se añaden los siguientes componentes:

30

- 24 partes de xileno,
 150 partes de Ruetasolv® Di,
 200 partes de carbonato de calcio como carga pulverulenta.

35

La composición resultante tiene una viscosidad Brookfield móvil 5, una velocidad de 10 a 23 °C de 1.800 centipoises y se aplica como un revestimiento en el interior debajo de las baldosas. Esta composición tiene un fuerte olor a disolvente y el revestimiento resultante presenta una elevada absorción de agua de aproximadamente 17 % y una falta de adhesión debido a la utilización de aceite plastificante.

40

Ejemplo 9: Preparación de una composición de resina de poliuretano líquida que comprende el plastificante polimerizable

En un reactor se mezclan los siguientes ingredientes para formar el prepolímero:

- 45 200 partes de Voranol® 2000
 24 partes de Voranol® CP 450,
 60 partes de Voranate® T80.

50 La mezcla se agitó a 80 °C durante 2 horas y después se añadieron los siguientes componentes:

- 200 partes de plastificante polimerizable preparado de acuerdo con el ejemplo 4,
 200 partes de carga pulverulenta.

55 Se obtiene una composición monocomponente líquida sin disolvente que tiene una viscosidad Brookfield móvil 5, velocidad 10 a 23 °C de 4.500 centipoises. La composición se aplica como un revestimiento en el interior debajo de las baldosas. El revestimiento obtenido tiene una absorción de agua reducida de aproximadamente el 7 % y se adhiere perfectamente a la superficie de hormigón.

60 La composición se almacena durante 4 meses a 20 °C. Después de 4 meses, la composición se vuelve rápidamente homogénea cuando se mezcla con una barra, no se observa ningún cambio de fase.

Ejemplo 10: Preparación de una composición de resina de poliuretano líquida que comprende el plastificante polimerizable.

65 En un reactor se mezclan los siguientes ingredientes para formar un MDI enmascarado por hexanol:

37 partes de Suprasec® 5025
10,2 partes de hexanol.

5 El hexanol se añade gradualmente al MDI a fin de mantener la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 60 °C. Cuando la adición de hexanol finaliza, la mezcla se deja calentar a temperatura ambiente.

En un reactor se mezclan los siguientes ingredientes para formar el prepolímero:

10 24 partes de Terathane® 2000
6 partes de Suprasec® 2385,
6 partes de MDI enmascarado con hexanol sintetizado anteriormente,
9 partes de Ruetasolv® Di,
0,084 partes de cloruro de benzoilo.

15 La mezcla de reacción se agita a 400 rev/min durante 3 horas a 50 °C.

En un recipiente de dispersión, se mezclan los siguientes ingredientes para formar la composición de resina de poliuretano:

20 48,3 partes de prepolímero sintetizado anteriormente,
38,7 partes de plastificante polimerizable sintetizado de acuerdo con el ejemplo 1,
4,3 partes de pigmento gris RAL 7040,
5,9 partes de Incozol® LV,
2,4 partes de anhídrido metiltetrahidroftálico,
25 0,4 partes de cloruro de benzoilo.

Se agita la mezcla a temperatura ambiente a una velocidad de 600 rev/min durante 6 minutos.

30 Se obtiene una composición sin disolvente monocomponente líquida que tiene una viscosidad Brookfield móvil 6, velocidad de 20 a 23 °C de 14.000 centipoises. La composición se aplica directamente sobre el hormigón como revestimiento interior debajo de las baldosas. El revestimiento obtenido tiene una absorción de agua reducida de aproximadamente el 7 % y se adhiere perfectamente a la superficie de hormigón.

35 La composición se almacena durante 4 meses a 20 °C. Después de 4 meses, la composición se vuelve rápidamente homogénea cuando se mezcla con una barra, no se observa ningún cambio de fase.

Ejemplo 11. Preparación de una composición de resina de poliuretano líquida que comprende el plastificante polimerizable

40 En un reactor se mezclan los siguientes ingredientes para formar el prepolímero:

540 partes de Voranate® T80,
90 partes de 1,4-butanodiol,
1000 partes de PPC 1000,
45 45 partes de Voranol® CP 450,
120 partes de acetato de butilo.

La mezcla se agita a 80 °C durante 1h 30.

50 En un recipiente de dispersión se mezclan los siguientes ingredientes para formar la composición de resina de poliuretano:

100 partes de prepolímero sintetizado anteriormente,
50 partes de plastificante polimerizable sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 7,
55 10 partes de pigmento gris RAL 7040,
14 partes de Incozol® LV,
1 parte de anhídrido metiltetrahidroftálico.

60 La mezcla se agita la mezcla a temperatura ambiente a una velocidad de 600 rev/min durante 6 minutos.

Se obtiene una composición monocomponente líquida con un contenido reducido de disolvente (4 % de disolvente) que tiene una viscosidad Brookfield móvil 6, velocidad de 20 a 23 °C de 6.000 centipoises. La composición se aplica directamente sobre el hormigón exterior, por ejemplo en un balcón. El revestimiento resultante tiene una absorción de agua reducida de aproximadamente el 7 % y se adhiere perfectamente a determinados soportes de hormigón.

65

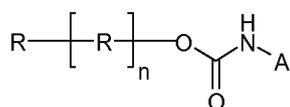
REIVINDICACIONES

1. Plastificante polimerizable constituido por una cadena de hidrocarburo, en la cual solo un extremo tiene más de una función isocianato, comprendiendo dicha cadena de hidrocarburo y/o estando sustituida con un anillo aromático y/o un anillo alifático y/o dicha cadena de hidrocarburo está sustituida con al menos dos cadenas de hidrocarburo que pueden contener una insaturación, y siendo el número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1, preferiblemente mayor que 1,2, más preferiblemente mayor que 1,5 y menor que o igual a 2,2.

2. Plastificante polimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un peso molecular comprendido entre 600 y 3.000 g/mol, preferiblemente entre 700 y 2.500 g/mol e incluso más preferiblemente entre 800 y 2.000 g/mol.

3. Plastificante polimerizable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que tiene una viscosidad comprendida entre 400 y 14.000 centipoises, preferiblemente entre 1.300 y 13.000 centipoises e incluso más preferiblemente entre 2.000 y 12.000 centipoises.

4. Plastificante polimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que presenta la fórmula general (I):



(I)

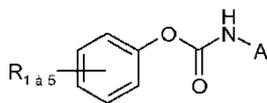
donde cada R representa independientemente una unidad repetitiva que no contiene una función hidroxilo ni ninguna función isocianato y que se selecciona del grupo que comprende:

- alquilo,
- cicloalquilo,
- arilo,
- heteroarilo,
- arilcicloalquilo,
- arilheterocicloalquilo,
- heteroarilalquilo,
- heteroarilcicloalquilo,
- hidrocarbilo mono-o poliinsaturado;

y donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún más preferiblemente entre 5 y 25;

y donde A es un grupo que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1, preferiblemente mayor que 1,2, más preferiblemente mayor que 1,5 y menor o igual a 2,2; con la condición de que la fórmula (I) comprenda al menos un anillo aromático o alifático en al menos una unidad R o al menos dos unidades R alquilo sustituidas con una cadena alquilo.

5. Plastificante polimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que presenta la fórmula general (II)



(II)

donde los sustituyentes R_{1 a 5} son cada uno independientemente:

- halógeno,
- alquilo,
- halógenoalquilo,
- cicloalquilo,
- arilo,
- alcoxi,
- arilalquilo,
- heteroarilo,
- cadena de hidrocarburo mono o poliinsaturada;

y donde R_{1 a 5} no contiene ninguna función hidroxilo o isocianato;

y donde al menos uno de R_{1 a 5} representa una cadena de polímero de hidrocarburo que comprende y/o está sustituida por al menos una unidad repetitiva:

- 5
- alquilo,
 - arilo,
 - arilalquilo,
 - arilcicloalquilo,
 - arilheterocicloalquilo,

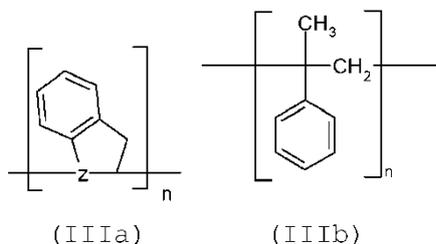
10

 - heteroarilo,
 - heteroarilalquilo,
 - heteroarilcicloalquilo,
 - heteroarilheterocicloalquilo,
 - hidrocarbilo con al menos una insaturación;

15

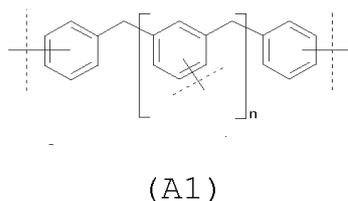
y donde A es un grupo que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1, preferiblemente mayor que 1,2, más preferiblemente mayor que 1,5 y menor o igual a 2,2.

20 6. Plastificante polimerizable de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** la cadena de polímero de hidrocarburo corresponde a la fórmula general (IIIa) o (IIIb):



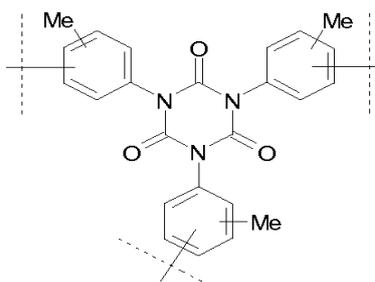
25 donde Z es un átomo de carbono y/u oxígeno y donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 e incluso más preferiblemente entre 5 y 25.

30 7. Plastificante polimerizable de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** la cadena de polímero de hidrocarburo corresponde a la fórmula general (IIIb) donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún más preferiblemente entre 5 y 25, y donde A es una cadena polimérica procedente de un MDI polimérico que corresponde a la fórmula (A1):



35 y donde A comprende un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 2,2.

40 8. Plastificante polimerizable de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** la cadena de polímero de hidrocarburo corresponde a la fórmula general (IIIb), donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 e incluso más preferiblemente entre 5 y 25, y donde A es un radical que corresponde a la fórmula (A2) o un radical relacionado con un trímero de TDI:



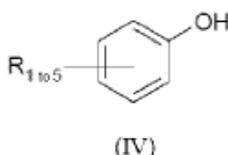
(A2)

y donde A comprende un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 2,2.

5 9. Plastificante polimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** se puede obtener por reacción entre:

- 10 - un compuesto de tipo alcohol constituido por una cadena de hidrocarburo que comprende y/o está sustituida con un anillo aromático y/o un anillo alifático y/o la cadena de hidrocarburo del compuesto de tipo alcohol está sustituida con al menos dos cadenas de hidrocarburo que pueden comprender una insaturación y donde el compuesto de tipo alcohol presenta un número de -OH comprendido entre 0,8 % y 2,5 %, preferiblemente entre 1,3 % y 2,4 % e incluso más preferiblemente entre 1,4 % y 1,7 % en peso con relación al peso de dicho compuesto; y
- 15 - un poliisocianato que comprende de 2,1 a 3,2 funciones isocianato y preferiblemente de 2,5 a 3,1 funciones isocianato.

10. Plastificante polimerizable de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** el compuesto de tipo alcohol es un monoalcohol fenólico de fórmula general (IV):



20 donde R_{1 a 5} son cada uno independientemente:

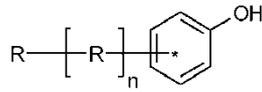
- 25 - halógeno,
 - alquilo,
 - halógenoalquilo,
 - cicloalquilo,
 - arilo,
 - alcoxi,
 - arilalquilo,
 30 - heteroarilo,
 - cadena de hidrocarburo mono o poliinsaturada, opcionalmente sustituida;

y donde R_{1 a 5} no contiene ninguna función hidroxilo ni ninguna función isocianato;

35 y donde uno al menos de R_{1 a 5} representa una cadena de polímero de hidrocarburo que comprende y/o está sustituida por al menos una unidad repetitiva:

- 40 - alquilo,
 - arilo,
 - arilalquilo,
 - arilcicloalquilo,
 - arilheterocicloalquilo,
 - heteroarilo,
 - heteroarilalquilo,
 - heteroarilcicloalquilo,
 45 - heteroarilheterocicloalquilo,
 - hidrocarbilo con al menos una insaturación.

11. Plastificante polimerizable de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** el compuesto de tipo alcohol es un monoalcohol fenólico de fórmula general (V):



(V)

5

donde cada R representa una unidad derivada de la polimerización de α -metilestireno.

12. Plastificante polimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado por que** el compuesto de tipo alcohol es una resina de cumarona sustituida con un fenol en un extremo o una resina de α -metilestireno sustituida con un fenol en un extremo.

10

13. Composición de resina de poliuretano líquida, preferiblemente monocomponente estable, que comprende al menos un plastificante polimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, un prepolímero y opcionalmente un disolvente, un catalizador, cargas líquidas y/o cargas sólidas.

15

14. Método para reducir la cantidad de disolvente en las composiciones de resina de poliuretano líquidas convencionales, especialmente en las composiciones de resina de poliuretano líquidas monocomponente, que comprende la adición del plastificante polimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 a una composición de poliuretano sustituyendo una parte o la totalidad del disolvente.

20

15. Método para reducir la cantidad de plastificante exógeno en las composiciones de resina de poliuretano líquidas convencionales, especialmente en las composiciones de resina de poliuretano líquidas monocomponente, que comprende la adición del plastificante polimerizable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 a una composición de poliuretano sustituyendo una parte o la totalidad del plastificante exógeno.