(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 646 448**

(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/FR2012/052383**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013** **WO13057439**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2012** **E 12790604 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017** **EP 2768878**

(54) Título: **Composición de resina de poliuretano líquida, estable, lista para usar y sus usos**

(30) Prioridad:

20.10.2011 FR 1159538
20.10.2011 FR 1159493
20.10.2011 FR 1159492
20.10.2011 FR 1159496

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 646 448 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, estable, lista para usar y sus usos

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a composiciones de resina de poliuretano que comprenden eventualmente bitumen que son líquidas, tienen un contenido reducido o carecen de disolvente, son estables, listas para usar o monocomponente, aplicadas en frío y polimerizables al aire libre. Estas composiciones están destinadas a producir revestimientos de estanqueidad líquidos, revestimientos impermeabilizantes de soportes, revestimientos de pisos y revestimientos anticorrosión en el campo de la construcción, las obras públicas y la ingeniería civil. Las composiciones de resina de poliuretano bituminosas permiten obtener revestimientos de bajo costo que exhiben excelentes propiedades adhesivas concretamente sobre un soporte bituminoso y que no requieren una capa de imprimación.

Estado de la técnica

En los trabajos de obras públicas o edificios, es necesario proteger las estructuras, generalmente de hormigón, de cualquier infiltración de agua. Para esto, se aplica a las estructuras de los revestimientos de estanqueidad.

Estos revestimientos de estanqueidad se producen a menudo, particularmente para superficies planas horizontales, por medio de membranas o hojas bituminosos fijadas sobre un soporte por fusión parcial de su cara inferior para obtener una adhesión íntima y resistente. La fusión parcial se obtiene mediante el uso de sopletes o calentadores similares. Sin embargo, el uso de tales dispositivos, concretamente cerca de objetos inflamables puede presentar riesgo de incendio durante la aplicación de la llama o, peor aún, el riesgo de incendio una vez finalizados los trabajos, por reactivación de la combustión de materiales de combustión lenta que han estado en contacto con la llama, tal como, por ejemplo, materiales de aislamiento térmico, a menudo ocultos y cubiertos por otros materiales menos sensibles al calor.

Se conocen también, por supuesto, hojas de estanqueidad inferiores autoadhesivas en frío, sin embargo, son complicados de poner en su lugar y/o no exhiben una adherencia suficientemente alta para proporcionar una superficie de contacto íntimo y una fijación que resiste a lo largo del tiempo, sobre todo en superficies rugosas o verticales. Además, su aplicación sobre superficies con puntos singulares es complicada o imposible. Así, las hojas de estanqueidad inferiores autoadhesivas en frío deben ser sustituidas por revestimientos líquidos en los siguientes casos:

- cuando la superficie contiene puntos singulares,
- sobre superficie porosa o sobre superficie no cerrada o irregular
- sobre una superficie vertical debido a un fenómeno de arrastre,
- cuando hace demasiado frío porque el poder autoadhesivo de las hojas se reduce,
- cuando la regulación no acepta el uso de hojas.

Las composiciones líquidas están previstas para ser utilizadas para facilitar la aplicación de estos revestimientos de estanqueidad. En particular, hay dispersiones acrílicas en solución acuosa, que se endurecen al eliminar el agua. Sin embargo estos productos tienen la desventaja de que después de la aplicación para endurecer la superficie mediante la formación de una capa muy delgada, hace que la evaporación del agua sea difícil, lo que causa la formación de ampollas. Estos productos tienen un curado lento, especialmente cuando hace frío, son muy sensibles a la lluvia antes del endurecimiento total y forman ampollas durante el verano. Además, estos productos tienen una mala resistencia a la inmersión prolongada en agua, no son adecuadas para el sellado de superficies planas horizontales. Por último, su resistencia mecánica es insuficiente para el uso en superficies transitables.

También existen productos de estanqueidad de tipo resina de poliuretano tales como las composiciones multicomponente, concretamente composiciones de dos componentes o composiciones monocomponente con disolvente o composiciones monocomponente sin disolvente, pero de tipo “fusión en caliente” es decir no líquidos a temperatura ambiente, pero todavía no existen en el mercado composiciones monocomponente líquidas, sin disolvente que permite obtener revestimientos autoprotegidos en el exterior.

La ventaja de tener una composición líquida más o menos viscosa, con o sin la adición de bitumen, es aplicarla a la espátula, rodillo o brocha, en particular, en lugares donde la instalación de hojas es problemático.

Convencionalmente, una resina de poliuretano lista para usar aplicable en frío comprende:

- un prepolímero que es el producto de reacción entre un poliisocianato y un poliol,
- un disolvente o una combinación de un disolvente y un plastificante generalmente exógeno,
- un catalizador y/o un agente de curado para la polimerización,

- opcionalmente un agente de compatibilización cuando la composición contiene bitumen.

El agente compatibilizante está necesariamente presente cuando la resina es una resina de poliuretano bituminosa usando un prepolímero de poliuretano convencional.

Las composiciones de resina de poliuretano de la técnica anterior incluyen grandes cantidades de disolvente y/o plastificantes externos e inertes con el fin de reducir su viscosidad. El uso de disolventes crea composiciones que presentan las siguientes desventajas:

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

El uso de plastificantes exógenos e inertes produce revestimientos que presentan las siguientes desventajas:

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

De hecho, el plastificante exógeno 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. Por tanto, es a menudo necesario para aplicar estos productos líquidos más o menos viscosos, proporcionar una imprimación 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.

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.

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 bituminosas monocomponente con disolvente que incorporan cantidades significativas de aceites aromáticos o plastificantes exógenos, tales como diisopropilnaftaleno, dioctil ftalato (DOP), ftalato de diisononilo (DINP), Mesamoll®, trimetil pentanodiol (TXIB) y ftalato de butilbencilo, 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 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.

La mayoría de las composiciones de resina de poliuretano bituminosas conocidas no se muestran como una composición monocomponente o listas para usar, lo que facilitaría en gran medida su utilización, en particular en el sitio. De hecho la mayoría de las composiciones de resina de poliuretano bituminosas autoprotegidas de la técnica anterior son sistemas de dos componentes, que deben mezclarse con un endurecedor u otro reactivo antes de la aplicación a una superficie de manera que tenga lugar la polimerización.

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 con el fin de reducir la viscosidad de la composición y facilitar su aplicación sobre las obras a impermeabilizar. 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 paro. 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 disuada 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 tensioactivo que tiene una cabeza semi-polar y una cadena alifática. Este tensioactivo utilizado a la dosis de 1 a 1,5 % con respecto al peso de la composición es un buen compatibilizador que dispersa el bitumen en el prepolímero, pero está en una proporción demasiado baja para reducir la viscosidad de la composición. Además, este agente tensioactivo 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. Además la composición de la patente GB 2 242 435 no propone ninguna solución para eliminar el problema de la formación de burbujas en las resinas de poliuretanos. De hecho, durante la polimerización al aire libre, las funciones isocianato reaccionan con la humedad en el aire para formar enlaces de uretano, liberando dióxido de carbono. El gas liberado provoca la formación de espuma que genera defectos de superficie en el revestimiento final.

Objeto de la invención

Los presentes inventores han encontrado que es posible superar todos los inconvenientes de las 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 como el descrito en la solicitud N.º PCT/FR2012/052369 presentada el 18 de octubre de 2012;
- opcionalmente un poliisocianato enmascarado como el descrito en la Solicitud de Patente No. PCT/FR2012/052372 presentada el 18 de octubre de, 2012;
- opcionalmente un diluyente reactivo que comprende un bis-oxazolidina y opcionalmente un mono-oxazolidina, un catalizador y un poliisocianato que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 3,1, preferiblemente mayor que 1,5 y menor o igual a 2,2, como el descrito en la solicitud de patente N.º PCT/FR2012/052376 presentada el 18 de octubre de del 2011;

y sus mezclas.

Así, la presente invención se refiere a composiciones de resina de poliuretano líquidas que no presentan problemas en cuanto a la formación de espuma ni de burbujas durante su aplicación y en uso para la producción de revestimientos, especialmente de revestimiento de estanqueidad autoprotegidos. Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención son monocomponente o son listas para usar, estables y no tóxicas.

Los revestimientos obtenidos que tienen buenas resistencias mecánicas, resisten a los rayos UV, al envejecimiento oxidativo, al agua y a las agresiones químicas y no muestran defectos superficiales (burbujas o exudación). Tales revestimientos pueden ser transitables y son particularmente adecuadas para su uso en un medio externo sin

protección como revestimientos de estanqueidad.

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 “composición no tóxica” significa una composición de resina de poliuretano o composición de resina de poliuretano bituminosa que contiene menos de 1 % en peso de monómeros sin diisocianato de acuerdo con la Directiva 67/548/CEE (Directiva ATP 30 2008/58/CE), midiéndose el contenido de monómeros sin diisocianato por cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (según la norma EN ISO 17734-1/2006).

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 “revestimiento autoprotegido, resistente a los rayos UV, a la intemperie, a las agresiones químicas” se entiende un revestimiento que exhibe una tasa de degradación de las propiedades mecánicas de menos del 50 % después de envejecimiento durante 2.500 horas en una cámara de envejecimiento acelerado por ciclos que alternan 6 horas de exposición a los rayos UVA y 6 horas de condensación de agua a 60 °C.

Por “prepolímero” se entiende un producto de reacción de un poliol o una mezcla de polioles que tiene un número de funciones OH comprendido entre 1,5 y 3 con un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos que tiene un número de funciones NCO comprendida entre 1,6 y 3; en una relación tal que el número de funciones NCO del poliisocianato o de la mezcla de poliisocianatos con respecto al número de funciones OH del poliol o de la mezcla de polioles es de aproximadamente 1,5 a 2,5. Generalmente, los polioles utilizados son, en particular de tipo poliéter, tal como polietilenglicol (PEG), un polipropilenglicol (PPG), un polipropilenglicol triol de glicerina o un politetrahidrofurano (PTHF) o un poliol de tipo poliéster, tal como en particular Priplast® 3196 comercializado por la empresa CRODA o Krasol® LBH-p 3000 comercializado por la empresa una CRAYVALLEY o una policaprolactona como PCP 1000 comercializada por la empresa SOLVAY.

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.

Por “TDI” se entiende tolueno diisocianato.

Por “MDI” se entiende difenilmetano diisocianato.

Por “HDI” se entiende hexametilen diisocianato.

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].

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].

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.

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.

Por “mono-oxazolidina” se entiende un producto cíclico de 5 miembros de anillo que comprende un átomo de nitrógeno y al menos un oxígeno y que se abre en la presencia de humedad en el aire para producir una sola función nitrógeno reactivo.

Por alquilo se entiende un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que tiene la fórmula general C_nH2_{n+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.

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.

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.

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.

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.

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.

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

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 instauración, 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.

Composición de resina de poliuretano

Un primer objeto de la invención es una composición de resina de poliuretano que comprende un prepolímero y un plastificante polimerizable que consiste en una cadena hidrocarbonada uno de cuyos extremos lleva grupo funcional además de 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 sustituida por al menos dos cadenas de hidrocarburo que pueden contener una insaturación y el número de funciones isocianato es estrictamente mayor que 1, preferiblemente mayor que 1,2, más preferiblemente mayor que 1,5 y menor que o igual a 2,2. Los prepolímeros usados en la composición de acuerdo con la invención son productos comerciales, pero también pueden ser sintetizados 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 poliol es de 1,5 a 2,5.
El poliol usado para formar el prepolímero puede ser en particular un poliol de poliéter, poliéster, polibutadieno, policarbonato y mezclas de los mismos.

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

El poliol de tipo poliéster puede ser en particular una policaprolactona, un poliéster de dímeros de ácido graso que comprende de 34 a 36 átomos de carbono, un adipato de poliéster o poliftalato de poliéster.

El poliol policarbonato puede ser en particular un policarbonato de hexano-1,6-diol.

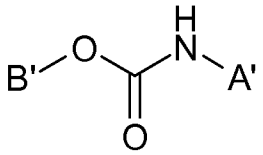
Preferiblemente, el poliol que tiene de 1,5 a 3 funciones OH y un peso molecular entre 900 y 3.000 g/mol utilizado en la formación del prepolímero es un politetrahidrofurano, un policarbonato de hexano-1,6-diol, un poliéster de ácidos grasos diméricos que comprende de 34 a 36 átomos de carbono, una policaprolactona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

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

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

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un componente seleccionado del grupo que comprende:

- un poliisocianato enmascarado, que tiene la siguiente fórmula:



donde

- B' representa alquilo,
- A' representa un grupo que tiene un número de funciones isocianato comprendido entre 1,5 y 2,2, preferiblemente entre 1,5 y 2,1 y aún más preferiblemente entre 1,5 y 2;

y sus mezclas.

- un producto diluyente que comprende:

  - un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 3,1, preferiblemente mayor que 1,5 y menor o igual a 2,2,
  - una bis-oxazolidina y opcionalmente un mono-oxazolidina, y
  - un catalizador,

presentando las cantidades de bis-oxazolidina, y opcionalmente de mono-oxazolidina y de poliisocianato o de mezcla de poliisocianatos un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor o igual a 3,1 siendo de tal manera que la relación molar entre las funciones -NH de la bis-oxazolidina, y opcionalmente de la mono-oxazolidina y las funciones NCO es de 0,3 a 0,75; procediendo las funciones -NH de la bis-oxazolidina, y

opcionalmente de la mono-oxazolidina de funciones -NH de las funciones amina formadas después de abrir el anillo de oxazolidina;

El número de funciones isocianato se estima mediante el cálculo después de titulación de NCO por retrovaloración del exceso de dibutilamina con ácido clorhídrico (de acuerdo con la norma EN ISO 14.896 a 2.006).

De acuerdo con una realización particular, la composición de resina de poliuretano de acuerdo con la invención comprende bitumen de origen natural o sintético o una mezcla bituminosa líquida que comprende opcionalmente un aceite plastificante también llamado “cut-back”.

De acuerdo con una realización preferida, la composición de resina de poliuretano de acuerdo con la invención comprende un prepolímero, el plastificante polimerizable, el poliisocianato enmascarado, el producto diluyente, y opcionalmente bitumen líquido o una mezcla bituminosa líquida.

De acuerdo con otra realización preferida, la composición de acuerdo con la invención no comprende poliisocianato enmascarado pero al menos una parte del prepolímero de la composición es un prepolímero enmascarado que es el producto de reacción entre dicho poliisocianato enmascarado y un poliol que tiene entre 1,5 y tres funciones OH 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, en una relación tal que el número de funciones NCO del poliisocianato en relación al número de funciones OH del poliol es de aproximadamente 1,5 a 2,5.

De acuerdo con otra realización preferida, la composición de acuerdo con la invención comprende tanto el poliisocianato enmascarado como el prepolímero enmascarado como se define anteriormente.

De acuerdo con una realización ventajosa, las composiciones de acuerdo con la invención son líquidas y tienen un contenido de disolvente de menos de 10 %, preferiblemente menos de 5 %, más preferiblemente menos de 2 %. De acuerdo con una realización aún más preferida, las composiciones de acuerdo con la invención son líquidas dado que no contienen disolvente. Dichas composiciones se dice que son líquidas porque su viscosidad está comprendida entre 1.000 y 40.000 centipoises, midiéndose dichas viscosidades a 25 °C usando un viscosímetro Brookfield DV-E, móvil 6, velocidad de 20 rev/min.

Cuando las composiciones de resina de poliuretano no contienen bitumen, su viscosidad es preferiblemente de entre 1.000 y 20.000 centipoises.

Cuando las composiciones de resina de poliuretano comprenden bitumen, su viscosidad está preferiblemente comprendida entre 15.000 y 40.000 centipoises.

De acuerdo con otra realización ventajosa, las composiciones de acuerdo con la invención tienen un contenido de plastificante exógeno de menos de 10 %, preferiblemente menos de 5 %, aún más preferiblemente menos de 2 %. De acuerdo con una realización aún más preferida, las composiciones de la invención están completamente desprovistas de plastificante exógeno.

De acuerdo con otra realización ventajosa, las composiciones de la invención son monocomponente o están listas para usar, es decir, que se pueden aplicar directamente sobre la superficie a sellar, sin mezclar con otro constituyente y se polimerizan solo al aire libre.

De acuerdo con otra realización ventajosa, las composiciones de acuerdo con la invención son estables y se pueden almacenar durante al menos cuatro meses sin observar ningún cambio de fase o de apelmazamiento. Esta estabilidad es de una buena compatibilización de los diferentes constituyentes de las composiciones gracias al plastificante polimerizable, al producto diluyente y/o al poliisocianato enmascarado.

De acuerdo con otra realización ventajosa, las composiciones de acuerdo con la invención tienen una baja toxicidad, ya que comprenden menos del 5 %, preferiblemente menos de 4 %, más preferiblemente menos de 3 %, incluso más preferiblemente menos de 2 % e incluso aún más preferiblemente menos de 1 % en peso de monómeros libres de diisocianato. Cuando las composiciones de acuerdo con la invención contienen menos de 1 % en peso de monómeros libres de diisocianato, tales como lo requerido por la clasificación y el etiquetado de MDI de acuerdo con la Directiva 67/548/CEE, Reglamento N.º 790 CR/2009, que modifica las clasificaciones armonizadas del anexo VI, parte 3 del Reglamento N.º 1272/2008, estas composiciones pueden comercializarse sin etiquetado “tóxico” o “cancerígeno de categoría 3” o “R40: posibles efectos cancerígenos”.

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 mezclado 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.

Plastificante polimerizable

El plastificante polimerizable incluido en la composición de acuerdo con la invención permite reducir la viscosidad con el fin de obtener las composiciones líquidas fácilmente aplicables por los usuarios con una espátula, rodillo o brocha. Además, el plastificante polimerizable permite reducir, o incluso eliminar, el uso de disolventes 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. Además de las ventajas asociadas con un menor contenido de disolvente, la 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 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.

La sustitución de plastificantes exógenos por el plastificante polimerizable en las composiciones de resina de poliuretano bituminosas permite suprimir el fenómeno de exudación de dichos plastificantes exógenos, lo que permite aplicar las composiciones bituminosas directamente sobre el bitumen, lo que no es posible dado que la composición presenta un fueron contenido de plastificante exógeno.

El plastificante polimerizable usado en la composición de acuerdo con la invención está 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.

La cadena de hidrocarburo del plastificante polimerizable 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.

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.

El plastificante polimerizable incluido en la composición de acuerdo con la invención está descrito en la solicitud de patente N.º PCT/FR2012/052369 presentada el 18 de octubre de 2012, la cual se incorpora como referencia.

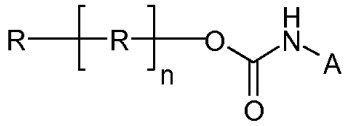
El plastificante polimerizable utilizado en la composición de acuerdo con la invención tiene un peso molecular comprendido entre 600 y 3.000 g/mol, preferiblemente entre 700 y 2.500 g/mol, más preferiblemente entre 800 y 2.000 g/mol.

El plastificante polimerizable utilizado en la composición 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 de 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 plastificante polimerizable utilizado en la composición de acuerdo con la invención, polimeriza con los prepolímeros contenidos en dicha composición. A diferencia de un plastificante convencional que puede exudan 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 utilizado en la composición de acuerdo con la invención tiene la fórmula general (I) siguiente:



(I)

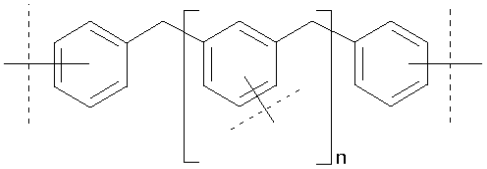
donde cada R representa independientemente una unidad que no lleva una función hidroxilo ni ninguna función isocianato y que se selecciona del grupo que comprende:

- 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 sustituidos con una cadena alquilo.

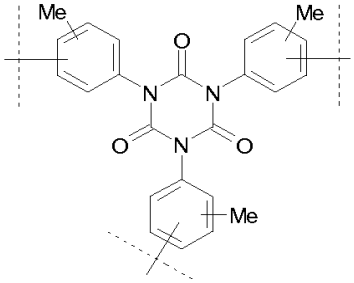
Preferiblemente, el “grupo” A es:

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



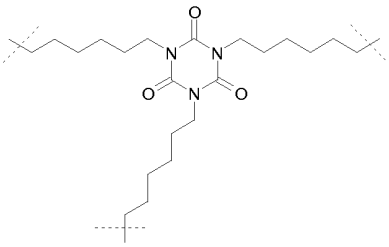
(A1),

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

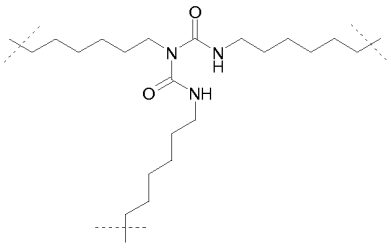


(A2),

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

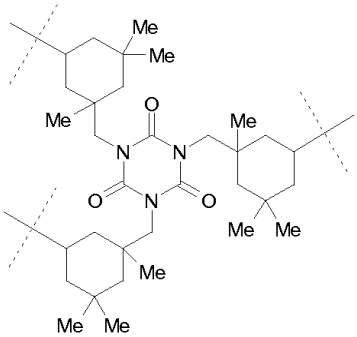


(A3)



(A4),

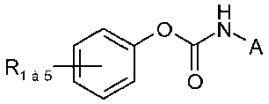
– un radical que corresponde a la fórmula (A5) o un radical relacionado con un trímero de IPDI:



(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 utilizado en la composición de acuerdo con la invención 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;

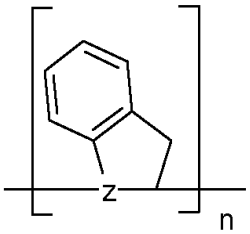
y donde $R_{1\ a\ 5}$ no contiene ninguna función hidroxilo o isocianato;
y donde al menos uno de $R_{1\ a\ 5}$ representa una cadena de polímero de hidrocarburo que comprende y/o está sustituida por al menos una unidad repetitiva:

– 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 utilizado en la composición de acuerdo con la invención, 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)

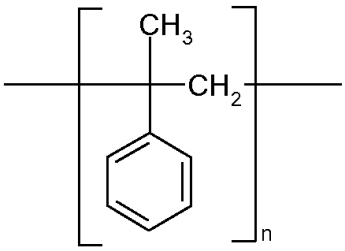
De acuerdo con una realización particular, el plastificante polimerizable tiene la fórmula general (II), donde la cadena de polímero de hidrocarburo tiene la fórmula general (IIIa) en la que Z es un átomo de carbono y/u oxígeno, donde n está comprendido entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 30 y aún 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 utilizado en la composición de acuerdo con la invención se puede obtener por reacción entre:

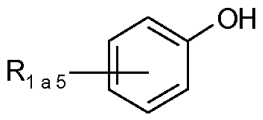
- un componente de tipo alcohol que consiste en una cadena de hidrocarburo que comprende y/o está sustituida por un anillo aromático y/o un anillo alifático y/o la cadena de hidrocarburo del compuesto de tipo alcohol está sustituida con al menos dos cadenas de hidrocarburo que pueden contener una insaturación 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)

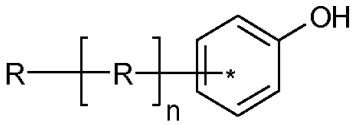
donde $R_{1\ a\ 5}$ son cada uno independientemente:

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

y $R_{1\ a\ 5}$ no contiene ninguna función hidroxilo ni ninguna función isocianato;
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:

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

Otro ejemplo de monoalcohol fenólico tiene la fórmula general (V) conde 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)

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

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.

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.

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.

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.

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 empresa 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 la empresa BAYER.

Poliisocianato enmascarado

El poliisocianato enmascarado que puede utilizarse en la composición de acuerdo con la invención permite llevar la tasa de monómeros libres de diisocianato en la composición de acuerdo con la invención a una tasa constante y menor a la establecida en las regulaciones en vigor.

Este compuesto también está destinado a reaccionar con un poliol para formar un prepolímero enmascarado que también puede ser introducido en una composición de resina de poliuretano de acuerdo con la invención, especialmente en una composición de resina de poliuretano monocomponente estable, para llevar la tasa de monómero libre de diisocianato a una tasa constante y menor que la establecida en las regulaciones en vigor.

El poliisocianato enmascarado de acuerdo con la invención tiene la ventaja adicional de ser menos reactivo que los poliisocianatos convencionales, lo que mejora la estabilidad de las composiciones en el almacenamiento.

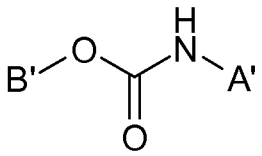
Además, el poliisocianato enmascarado es un buen agente compatibilizante de las cargas de hidrocarburos y de los prepolímeros presentes en las composiciones de resina de poliuretano no bituminosas y de resina de poliuretano bituminosas, preferiblemente monocomponentes estables.

El poliisocianato enmascarado que puede usarse en la composición de acuerdo con la invención es un poliisocianato que tiene una función enmascarada por un monoalcohol, es decir un aducto de poliisocianato y el monoalcohol, estando conectados los dos componentes entre sí por un enlace uretano.

Este poliisocianato enmascarado es un poliisocianato monouretano de alquilo que tiene un número de funciones isocianato comprendido entre 1,5 y 2,2, preferiblemente entre 1,5 y 2,1 y aún más preferiblemente entre 1,5 y 2.

Tal poliisocianato enmascarado se describe en la Solicitud de Patente N.º PCT/FR2012/052372 presentada el 18 de octubre de 2012, que se incorpora por referencia.

El poliisocianato enmascarado utilizado en la composición de acuerdo con la invención tiene la siguiente fórmula:



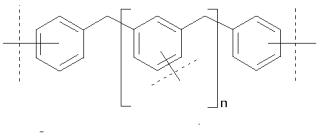
donde:

- B' representa alquilo,
- A' representa un grupo que tiene un número de funciones isocianato entre 1,5 y 2,2, preferiblemente entre 1,5 y 2,1 y aún más preferiblemente entre 1,5 y 2.

Preferiblemente B' es un alquilo, opcionalmente insaturado C_2-C_{20}, preferiblemente C_3-C_{12}, más preferiblemente aún C_4-C_{10}.

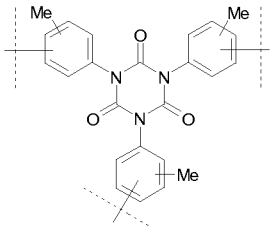
Preferiblemente, el “grupo” de A' es:

- una cadena de polímero (procedente del MDI polimérico) que corresponde a la fórmula (A'1):



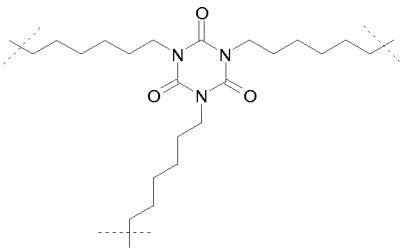
(A’1),

– un radical que corresponde a la fórmula (A'2) o un radical relacionado con un trímero TDI:

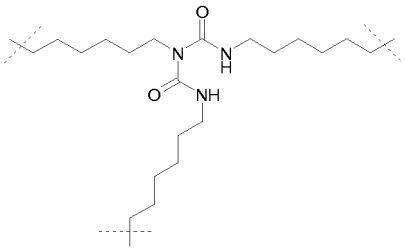


(A'2),

– un radical que corresponde a una de las fórmulas (A'3) y/o (A'4) o un radical relacionado con un trímero de HDI:

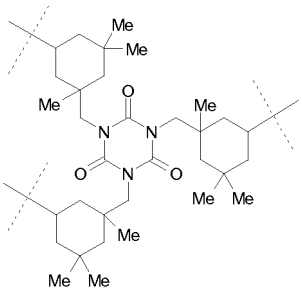


(A'3)



(A'4),

– un radical que responde a la fórmula (A'5) o un radical relacionados con un trímero de IPDI:



(A'5),

donde cada línea de puntos representa un punto de unión a una función NCO o a un grupo -NHCOO-B' del poliisocianato enmascarado y con la condición de que haya al menos una línea de puntos que sea un punto de unión al grupo -NHCOO-B' y que las líneas restantes representen un punto de unión a una función NCO.

El poliisocianato enmascarado utilizado en la composición de acuerdo con la invención se puede obtener por un procedimiento que comprende la adición gradual de un monoalcohol de la fórmula B'-OH a un poliisocianato de la fórmula A'-NCO, siendo A' y B' como se ha definido anteriormente.

El monoalcohol que permite el enmascaramiento puede ser en particular un monoalcohol alifático C_2-C_{20}, preferiblemente C_3-C_{12} e incluso más preferiblemente C_4-C_{10}.

Ventajosamente, el monoalcohol se selecciona entre el grupo que consiste en hexanol, 2-etilhexanol, metilhexanol, butanol, terpenoles y mezclas de los mismos.

El poliisocianato utilizado para formar el poliisocianato enmascarado es aromático, alifático o cicloalifático y comprende entre 2,5 y 3,2 funciones NCO. Se puede seleccionar en particular entre el grupo que comprende un trímero de TDI, un MDI polimérico, un trímero de HDI, un trímero de IPDI y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el poliisocianato utilizado para formar el poliisocianato enmascarado es un MDI polimérico que tiene entre 2,5 y 3,2 funciones NCO o un trímero de TDI.

Más particularmente, para formar el poliisocianato enmascarado se puede utilizar como poliisocianato aromático un

MDI polimérico que tiene 2,7 funciones isocianato, tales como, en particular, Suprasec® 5025 comercializado por la empresa HUNTSMAN o un MDI polimérico que tiene 2,9 funciones isocianato, tales como Suprasec® 2085 comercializado por la empresa HUNTSMAN.

Un ejemplo de poliisocianato alifático utilizable para formar el poliisocianato enmascarado es un trímero de HDI que tiene más o menos 3 funciones isocianato, tales como, en particular, Desmodur® N3300 o Desmodur® N100 comercializados por la empresa BAYER.

Con el fin de obtener el número de grupos funcionales de isocianato comprendido entre 1,5 y 2,2 en el poliisocianato enmascarado, se añadió 0,60 mol a 1,50 mol, preferiblemente de 0,80 mol a 1,3 mol de monoalcohol a 1 mol de poliisocianato. Si el contenido de monoalcohol es demasiado bajo, el número de funciones isocianato será mayor que 2,2 y se alterarían las propiedades mecánicas, en particular la elasticidad del revestimiento obtenido con una composición que contiene el poliisocianato enmascarado.

El enmascaramiento del poliisocianato se hace principalmente en la función isocianato más reactiva. Por lo tanto, la reactividad del poliisocianato enmascarado se reduce permitiendo que las composiciones que lo contienen sean más estables en el tiempo que las composiciones que contienen un poliisocianato no enmascarado. Además, el uso de un poliisocianato enmascarado mejora la compatibilización entre los prepolímeros y las mezclas bituminosas que utilizan bitúmenes naturales o sintéticos, en particular en las composiciones de resina de poliuretano monocomponente estables.

La reacción entre el monoalcohol y el poliisocianato es una reacción exotérmica. Por lo tanto, se controlar la adición gradual del monoalcohol con el fin de limitar el aumento de temperatura a un valor por debajo de 60 °C, preferiblemente por debajo de 50 °C e incluso más preferiblemente por debajo de 40 °C.

Cuando la temperatura vuelve a la temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C), la reacción se ha completado.

Este procedimiento es respetuoso con el medio ambiente, debido al hecho de que se lleva a cabo en ausencia de cualquier disolvente y de calentamiento y no genera gases tóxicos.

Es importante tener en cuenta que la composición de acuerdo con la invención comprende el poliisocianato enmascarado como tal, y no los reactivos para formar el poliisocianato enmascarado. Por lo tanto, el poliisocianato enmascarado primero debe ser sintetizado antes de introducirse en la composición. De hecho, si lo introducimos en una composición de resina de poliuretano de un monoalcohol, un poliisocianato que tiene entre 2 y 3,2 funciones NCO y un prepolímero, el prepolímero va a reaccionar con el monoalcohol, lo que no es deseable para obtener un revestimiento elástico porque la polimerización se detendrá en el extremo de la cadena dado que el monoalcohol no tendrá ningún grupo funcional reactivo después de que haya reaccionado con el prepolímero. Por tanto, las cadenas de polímero resultantes serán más cortas, lo que afecta a la elasticidad y la resistencia del revestimiento final.

También es importante tener en cuenta que el enmascaramiento del poliisocianato es un enmascaramiento parcial es decir que permanecen funciones NCO libres para reaccionar con funciones OH y/o NCO. El enmascaramiento parcial del poliisocianato es diferente del enmascaramiento total, donde todas las funciones NCO del poliisocianato están enmascaradas. De hecho, el poliisocianato enmascarado de acuerdo con la invención siempre puede polimerizarse con un prepolímero, mientras que un poliisocianato completamente enmascarado no está libre para polimerizar y hace falta utilizar un medio térmico o químico para desbloquear una parte de las funciones NCO antes de que la composición se pueden polimerizar. El enmascaramiento total de las funciones NCO de un poliisocianato seguido del desenmascaramiento por medios térmicos o químicos no se aplica a las composiciones ideadas. Por lo tanto, en las composiciones de acuerdo con la invención, no hay necesidad, por ejemplo, de calentar la composición a alta temperatura para liberar las funciones NCO enmascaradas ni añadir un compuesto químico que permita desenmascarar las funciones NCO enmascaradas para iniciar la polimerización.

Prepolímero enmascarado

El prepolímero enmascarado que puede utilizarse en la composición de acuerdo con la invención permite reducir la tasa de monómeros libres de diisocianato en la composición a una tasa constante y menor que la establecida en las regulaciones en vigor.

El prepolímero enmascarado de acuerdo con la invención tiene la ventaja adicional de ser menos reactivo que los prepolímeros convencionales, lo que mejora la estabilidad de la composición durante el almacenamiento.

El prepolímero enmascarado que puede incluirse en la composición de acuerdo con la invención se forma por reacción entre:

- un poliol que tiene de 1,5 a 3 funciones OH 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; y
- el poliisocianato enmascarado como el descrito anteriormente que tiene un número de funciones isocianato

comprendido entre 1,5 y 2.2.

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

El prepolímero enmascarado puede formarse además por reacción entre dicho poliol y una mezcla de al menos un poliisocianato y del poliisocianato enmascarado como el definido anteriormente.

Dicho poliol que tiene entre 1,5 y 3 funciones OH y un peso molecular entre 900 y 3.000 g/mol que se incluye en la formación del prepolímero enmascarado puede ser en particular un poliol de tipo poliéter, poliéster, polibutadieno, policarbonato y mezclas de los mismos.

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

El poliol 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 poliadipato de poliéster o un poliftalato de poliéster.

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

Preferiblemente, el poliol 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 enmascarado 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.

Producto diluyente

El producto diluyente que puede utilizarse en la composición de acuerdo con la invención permite mejorar la fluidez de la composición al tiempo que proporciona una buena velocidad de curado. En efecto, el producto diluyente permite introducir en la composición de acuerdo con la invención grandes cantidades de bis-oxazolidina.

Las bis-oxazolidinas son agentes de curado particularmente preferidos para acelerar la polimerización de la composición. De hecho, los bis-oxazolidinas ayudan a reducir la formación de espuma que es inherente a la polimerización latente al aire libre de las resinas de poliuretano. De hecho, durante la polimerización sin este tipo de agente de curado, las funciones isocianato de los prepolímeros que reaccionan entre ellos en presencia de la humedad del aire para formar enlaces de urea, liberando dióxido de carbono. El gas liberado provoca la formación de espuma que genera defectos de superficie en el revestimiento final. El uso de bis-oxazolidina proporciona otro modo de polimerización que no genera dióxido de carbono. La bis-oxazolidina reacciona con la humedad del aire lo que da lugar a la apertura de los dos anillos de la bis-oxazolidina. La bis-oxazolidina abierta comprende funciones -OH y -NH que pueden reaccionar con las funciones isocianato de los prepolímeros. Así, el sistema se polimeriza mediante la formación de enlaces uretano y urea sin generar dióxido de carbono.

Además, algunas bis-oxazolidinas tienen la ventaja añadida de ser productos diluyentes, lo que teóricamente permitiría disminuir la viscosidad de la composición y mejorar la compatibilización entre el prepolímero y el bitumen. Sin embargo, este efecto diluyente y de compatibilización no puede obtenerse con las cantidades de uso recomendadas por los fabricantes, ya que son demasiado bajas.

La adición de bis-oxazolidina en cantidades superiores a las recomendadas crea un revestimiento que presenta inestabilidades y riesgos de sub-polimerización. De hecho, la bis-oxazolidina utilizada no debe ser ni demasiado reactiva ni demasiado poco reactiva para evitar que la composición se polimerice durante el almacenamiento. Si se utiliza demasiada bis-oxazolidina poco reactiva, algunos ciclos de la bis-oxazolidina no se abrirán con la suficiente rapidez para reaccionar con las funciones isocianato de los prepolímeros. Los ciclos que no se abren durante la polimerización al aire libre se abrirán una vez que el revestimiento se haya formado bajo la acción de la humedad del aire, generando funciones -OH y –NH libres en el revestimiento final. Este revestimiento será sensible a la absorción de agua, lo que dará lugar al hinchamiento y a la deslaminación del revestimiento y a un sub-polimerización.

Los presentes inventores han encontrado que es posible el uso de una cantidad sustancial de bis-oxazolidina, opcionalmente con un mono-oxazolidina, para reducir la viscosidad de la composición y evitar la formación de espuma durante la polimerización, sin deteriorar las características mecánicas del revestimiento obtenido. Para ello, se ha visto que sería necesario usar, junto con la bis-oxazolidina, una dosis elevada de catalizador y un poliisocianato. Este producto diluyente permite cantidades reducidas de disolvente en la composición y mejora la compatibilización, especialmente con los bitúmenes.

Además, la introducción del producto diluyente en una composición de acuerdo con la invención permite el uso de prepolímeros que tienen un bajo contenido de isocianato, es decir, prepolímeros elastómeros con funcionalidad NCO próxima a 2 y por lo tanto tener composiciones líquidas que dan revestimientos elastoméricos. De hecho, por lo

general para diluir una composición de resina de poliuretano con bis-oxazolidina solo se requiere una composición con un alto contenido de isocianato, de lo contrario la bis-oxazolidina no polimerizará completamente, lo que dará lugar a defectos en el revestimiento. Para obtener un alto contenido de isocianato en la composición, se puede utilizar en particular prepolímeros que tienen un alto contenido de isocianato, tales como los prepolímeros que tienen una funcionalidad cercana a 3. Sin embargo, los prepolímeros trifuncionales dan como resultado revestimientos rígidos y no elastómeros, lo que no es deseable para llevar a cabo revestimientos de estanqueidad

El producto diluyente que se puede utilizar en la composición de acuerdo con la invención comprende:

- un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 3,1, preferiblemente mayor que 1,5 y menor o igual a 2,2,
- una bis-oxazolidina y opcionalmente un mono-oxazolidina, y
- un catalizador,

presentando las cantidades de bis-oxazolidina, y opcionalmente de mono-oxazolidina y de poliisocianato o de mezcla de poliisocianatos un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor o igual a 3,1 siendo de tal manera que la relación molar entre las funciones -NH de la bis-oxazolidina, y opcionalmente de la mono-oxazolidina y las funciones NCO es de 0,3 a 0,75; procediendo las funciones -NH de la bis-oxazolidina, y opcionalmente de la mono-oxazolidina de funciones -NH de las funciones amina formadas después de abrir el anillo de oxazolidina.

Preferiblemente, dicho producto diluyente no incluye el disolvente.

Preferiblemente, dicho producto diluyente no comprende plastificante exógeno.

Preferiblemente, el producto diluyente que puede utilizarse en la composición de acuerdo con la invención consiste en:

- un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 3,1, preferiblemente mayor que 1,5 y menor que o igual a 2,2,
- una bis-oxazolidina y opcionalmente un mono-oxazolidina, y
- un catalizador,

presentando las cantidades de bis-oxazolidina, y opcionalmente de mono-oxazolidina y de poliisocianato o de mezcla de poliisocianatos un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor o igual a 3,1 siendo de tal manera que la relación molar entre las funciones -NH de la bis-oxazolidina, y opcionalmente de la mono-oxazolidina y las funciones NCO es de 0,3 a 0,75; procediendo las funciones -NH de la bis-oxazolidina, y opcionalmente de la mono-oxazolidina de funciones -NH de las funciones amina formadas después de abrir el anillo de oxazolidina

La relación entre el bis-oxazolidina, y opcionalmente la mono-oxazolidina, y el poliisocianato es tal que el número de funciones NCO del poliisocianato es superior al número de funciones -NH de la bis-oxazolidina, y opcionalmente de la mono-oxazolidina (procedentes de las funciones amina liberadas después de la apertura del anillo de la bis-oxazolidina), para que todas las funciones -NH reaccionen con los grupos funcionales NCO del poliisocianato.

La cantidad de mono-oxazolidina en el producto diluyente está comprendida entre 0 y 40 % en peso, preferiblemente entre 5 y 25 % en peso, con relación al peso de la bis-oxazolidina.

La cantidad de catalizador en el producto diluyente está comprendida entre 10 y 70 %, preferiblemente entre 20 y 50 % y más preferiblemente entre 30 y 50 % en peso, con relación al peso de la bis-oxazolidina.

Este producto diluyente se describe en la solicitud de patente N.º PCT/FR2012/052376 presentada el 18 de octubre de, 2012, que se incorpora por referencia.

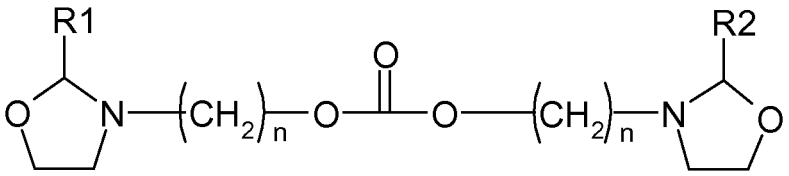
De acuerdo con una realización particular, el producto diluyente utilizado en la composición de acuerdo con la invención comprende:

- una cantidad de poliisocianato o una mezcla de poliisocianato que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 3,1, de manera que el número de funciones NCO es equivalente al de 100 partes en peso de diisocianato de difenilmetano MDI (CAS No. 26447-40-5);
- de 40 a 100 partes en peso de bis-oxazolidina y opcionalmente mono-oxazolidina; y
- de 30 a 50 partes en peso de catalizador.

La bis-oxazolidina utilizada en el producto diluyente utilizado en la composición de acuerdo con la invención no debe exhibir una viscosidad demasiado alta con el fin de presentar propiedades diluyentes. Por propiedades diluyentes se

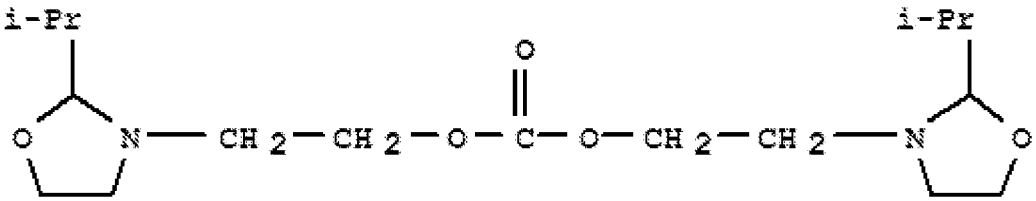
entiende la capacidad de un producto para disolver y/o para disminuir la viscosidad de la composición en la que se añade. Por lo tanto, en una realización particular, dicha bis-oxazolidina tiene una viscosidad de menos de 80 mPa.s a 20 °C, preferiblemente de aproximadamente 50 mPa.s a 20 °C, medida con un viscosímetro Brookfield (módulo 3, 20 rev/min).

La bis-oxazolidina es un derivado de dioxazolana. Preferiblemente, la bis-oxazolidina comprende un grupo carbonato entre los dos ciclos oxazolidinas y corresponde a la siguiente fórmula general:



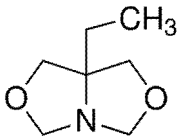
donde n es el número entero 1, 2, 3 o 4; y
donde R1 y R2 son independientemente hidrógeno o un alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

De acuerdo con una realización particular, la bis-oxazolidina está comercializado por la empresa INCOREZ con la marca registrada Incozol® LV (N.º CAS 145899-78-1) que tiene la siguiente fórmula general:



.

La mono-oxazolidina es una mono-oxazolidina sin grupos OH. De acuerdo con una realización particular, la mono-oxazolidina está comercializado por la empresa ANGUS con la marca Zoldine® ZE (N.º CAS 7747-35-5) de la siguiente fórmula general:



.

El catalizador utilizado en el producto diluyente se selecciona entre el grupo que comprende los anhídridos de ácidos orgánicos, ácidos grasos de cadena larga, sales organometálicas y sus mezclas. Preferiblemente, el catalizador utilizado en el producto diluyente de acuerdo con la invención es un anhídrido de ácido orgánico.

Como ejemplos de anhídridos de ácido orgánico se puede citar el anhídrido metiltetrahidroftálico (MHTPA), el anhídrido metilnádico (también llamado anhídrido endo-cis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2, 3 dicarboxílico – N.º CAS 129-64-6) y el anhídrido metilsuccínico.

Como ejemplos de ácidos grasos con cadenas largas se puede citar el ácido esteárico, el ácido palmítico y el ácido oleico.

Como ejemplos de sales organometálicas se puede citar las sales de metales pesados de ácidos grasos tales como sales de ácidos de plomo, bario, estaño o cadmio de ácidos grasos.

De acuerdo con una realización particular, se utiliza la bis-oxazolidina comercializada INCOREZ bajo la marca Incozol® LV con MHTPA como catalizador.

Mediante la introducción del producto de dilución en una composición de resina de poliuretano de acuerdo con la invención que no comprende otro catalizador, la cantidad de catalizador introducido en la composición de resina de poliuretano resultante es de dos a diez veces mayor que la utilizada convencionalmente en la industria. De hecho, por lo general la dosis recomendada de catalizador, en particular de un anhídrido de ácido orgánico, en una composición de resina de poliuretano está comprendida entre 0,02 y 0,5 % en peso con respecto al peso de la

composición. En el contexto de la invención, la bis-oxazolidina y opcionalmente la mono-oxazolidina, se activa mediante la adición de catalizador en una cantidad que va de 0,5 a 5 %, preferiblemente de 0,5 a 3,5 %, más preferiblemente de 0,6 a 2,5 % y aún más preferiblemente de 1 a 2,2 % con respecto al peso de la composición.

El poliisocianato que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor o igual a 3,1 utilizado en el producto diluyente se selecciona entre el grupo que comprende un poliisocianato aromático, alifático, cicloalifático y sus mezclas.

Dicho poliisocianato puede seleccionarse entre el grupo de los poliisocianatos convencionales que comprende 2,4-tolueno diisocianato (TDI), un trímero de TDI, difenilmetano diisocianato (MDI), un MDI polimérico, hexametilen diisocianato (HDI), un trímero de HDI, isoforona diisocianato (IPDI), un trímero de IPDI y sus mezclas.

En particular, se puede utilizar un MDI modificado que tiene 2 funciones isocianato, tales como Suprasec® 2385 comercializado por la empresa HUNTSMAN.

Un ejemplo de poliisocianato alifático utilizable es el HDI que tiene 2 funciones isocianato, tales como, en particular, Desmodur® N3400 comercializado por la empresa BAYER.

Dicho poliisocianato usado en el producto diluyente puede ser también un prepolímero convencional resultante de la reacción entre un poliol o una mezcla de poliol que tiene un número de funciones OH comprendido entre 1,5 y 3 con un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos que tiene un número de función NCO comprendido entre 1,6 y 3, en una relación molecular estequiométrica de aproximadamente 1,5 a 2,5 de poliisocianato o mezcla de poliisocianatos con respecto al poliol o mezcla de polioles.

Dicho poliisocianato usado en el producto diluyente puede ser también un plastificante polimerizable como el descrito anteriormente.

De acuerdo con una realización particular, dicho plastificante polimerizable es el producto de reacción del MDI polimérico que tiene 2,7 grupos funciones NCO con una resina fenólica de cumarona o una resina fenólica de alfa-metilestireno.

Dicho poliisocianato usado en el producto diluyente también puede ser un poliisocianato enmascarado con un monoalcohol tal como el descrito anteriormente.

Dicho poliisocianato usado en el producto diluyente también puede ser un poliisocianato enmascarado con un monoalcohol tal como el descrito anteriormente.

De acuerdo con una realización particular, dicho poliisocianato enmascarado con un monoalcohol es el producto de reacción del MDI polimérico con un monoalcohol alifático C_2-C_{20}, preferiblemente un monoalcohol alifático C_3-C_{12} más preferiblemente aún C_4-C_{10}.

El poliisocianato usado en el producto diluyente puede ser una mezcla de poliisocianato convencional, poliisocianato enmascarado, prepolímero convencional, prepolímero enmascarado y/o plastificante polimerizable como los descritos anteriormente.

El producto diluyente de acuerdo con la invención debe usarse preferiblemente inmediatamente después de su preparación con el fin de que el poliisocianato no reaccione con la bis-oxazolidina. El producto diluyente de acuerdo con la invención es por lo tanto un producto intermedio de la fabricación que no es estable después de dos días de almacenamiento. El producto diluyente de acuerdo con la invención debe almacenarse protegido del aire y de la humedad. Sin embargo, cuando se añade el agente diluyente en una composición de resina de poliuretano, preferiblemente una composición de resina de poliuretano monocomponente, la composición resultante es estable y puede ser almacenada durante al menos 4 meses sin observarse ningún cambio de fase o apelmazamiento. De hecho, el producto diluyente de acuerdo con la invención se diluirá en la masa de la composición y el poliisocianato no reaccionará con la bis-oxazolidina siempre que la composición no se exponga a la humedad del aire.

Modos de realización particulares de las composiciones de resina de poliuretano

De acuerdo con una realización particular, la composición de poliuretano de acuerdo con la invención comprende:

- de 20 a 50 %, preferiblemente de 15 a 45 %, aún más preferiblemente de 18 a 40 % de un prepolímero;
- de 20 a 50 %, preferiblemente de 25 a 45 %, aún más preferiblemente de 30 a 40 % de plastificante polimerizable;
- de 2 a 25 %, preferiblemente de 5 a 20 %, aún más preferiblemente de 10 a 15 % de producto diluyente;
- de 0 a 50 %, preferiblemente de 10 a 40 %, aún más preferiblemente de 20 a 30 % de mezcla bituminosa;
- de 0 a 10 %, preferiblemente de 0 a 5 %, aún más preferiblemente de 0 a 2 % de disolvente;

siendo los porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición.

De acuerdo con una realización preferida, la composición de poliuretano no bituminosa de acuerdo con la invención comprende:

- de 30 a 50 % de prepolímero;
- de 10 a 50 %, preferiblemente de 30 a 50 % de plastificante polimerizable, tal como el que resulta de la reacción entre una resina fenólica de alfa-metilestireno, tal como Novares® LA 300 (CAS 68512-30-1) y un poliisocianato que comprende de 2 a 3,1 funciones isocianato, tal como Suprasec® 5025 (MDI polimérico que tiene 2,7 funciones NCO);
- de 5 a 25 %, preferiblemente de 5 a 15 % del producto diluyente tal como el que comprende una bis-oxazolidina, tal como Incozol® LV, y opcionalmente un mono-oxazolidina; un catalizador, tal como el anhídrido metiltetrahidroftálico y un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor o igual a 2,2, tal como MDI o un MDI polimérico enmascarado con un monoalcohol;

siendo los porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición.

En estas composiciones, al menos una parte del prepolímero puede ser un prepolímero de enmascarado que es el producto de reacción entre un poliol y el poliisocianato enmascarado que presenta un número de grupos funcionales de isocianato comprendido entre 1,5 y 2,2 como el descrito anteriormente.

Esta composición es líquida, monocomponente o está lista para usar, es estable y está desprovista de disolvente. Por lo tanto, es totalmente apropiada para su aplicación directa, tanto en el exterior como en el interior.

De acuerdo con otra realización preferida, la composición bituminosa de poliuretano bituminosa de acuerdo con la invención comprende:

- de 15 a 50 % de mezcla bituminosa o *cut-back* compuesto de bitumen y aceite plastificante, tal como Ruetasolv® Di;
- de 20 a 50 % de prepolímero;
- de 10 a 40 % de plastificante polimerizable, tal como el que resulta de la reacción entre una resina fenólica de alfa-metilestireno, tal como Novares® LA 300 (CAS 68512-30-1) y un poliisocianato que comprende de 2 a 3,1 funciones isocianato, tal como Suprasec® 5025 (MDI polimérico que tiene 2,7 funciones de NCO);
- de 4 a 10 % del producto diluyente tal como el que comprende una bis-oxazolidina, tal como Incozol® LV, y opcionalmente un mono-oxazolidina; un catalizador, tal como el anhídrido metiltetrahidroftálico; y un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor o igual a 2,2, tal como el MDI o un MDI polimérico enmascarado con un monoalcohol.

En esta composición, al menos una parte del prepolímero puede ser un prepolímero enmascarado que es el producto de reacción entre un poliol y el poliisocianato enmascarado que tiene un número de funciones isocianato entre 1,5 y 2,2 como se describió anteriormente.

Esta composición bituminosa es líquida, monocomponente o está lista para usar, es estable y está desprovista de disolvente. Por lo tanto, es totalmente apropiada para su aplicación directa, tanto en el exterior como en el interior.

Uso

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.

Descripción detallada de la invención

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) comercializada por la empresa RÜTGERS.
Suprasec® 2385: MDI bifuncional comercializado por la empresa HUNTSMAN.
Suprasec® 5025: polímero de MDI que tiene 2,7 funciones isocianato comercializado por la empresa HUNTSMAN.
Incozol® LV: bis-oxazolidina comercializada por la empresa INCOREZ.
Terathane® 2000 politetrahidrofurano que tiene un peso molecular de 2.000 g/mol comercializado por la empresa DUPONT.
Ruetasolv® Di: aceite plastificante aromático de diisopropilnaftaleno comercializado por la empresa RÜTGERS.
Krasol® LBH-P 3000: polibutadieno diol que tiene un peso molecular de 3.000 g/mol comercializado por la empresa Cray Valley.
Dynasylan®: organo-silano de tipo epoxi-silano promotor de la adhesión comercializado por la empresa EVONIK.
PTSI: para-toluenosulfonil isocianato.
Desmodur® N3300: trímero de HDI que tiene 3 funciones isocianato comercializado por la empresa BAYER.
PolyTHF® 2000: politetrahidrofurano que tiene 2 funciones NCO y un peso molecular de 2.000 g/mol, comercializado por la empresa BASF.
Polibutadieno 3000: polibutadieno diol de masa molar 3.000 g/mol.
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.
Voranate® T80: TDI 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.
PCP 1000: policaprolactona que tiene 2 grupos OH y un peso molecular de 1.000 g/mol comercializado por la empresa SOLVAY.
Jeffcat® DMDLS: amina terciaria comercializada por la empresa HUNTSMAN.
Hyperlast® 170/80 = prepolímero de PTHF/TDI comercializado por DOW CHEMICAL.
PTSI: para-toluenosulfonil isocianato.

Ejemplo 1: Preparación de un plastificante polimerizable

En un reactor se mezclan los siguientes componentes:

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

La mezcla se calienta al menos durante 2 horas.

Se obtiene un plastificante polimerizable que tiene una viscosidad Brookfield móvil 4, velocidad de 30 rev/min a 23 °C de 1.300 centipoises y un peso molecular de 1.600 g/mol.

Ejemplo 2: Preparación de un plastificante polimerizable

Se procede como en el ejemplo 1, variando las cantidades como sigue:

100 partes de Novares® LA 300,
36 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.

Ejemplo 3: Preparación de un plastificante polimerizable

Se procede como en el ejemplo 1, variando las cantidades como sigue:

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

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

Ejemplo 4: Preparación de un MDI enmascarado con hexanol

En un reactor se mezclan los siguientes:

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

El hexanol se añade gradualmente al MDI con el fin de mantener la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 60 °C.

Se obtiene un MDI enmascarado con el hexanol que tiene una viscosidad Brookfield móvil 4, velocidad de 20 rev/min a 23 °C de 5.000 centipoises.

Ejemplo 5: Preparación de un poliisocianato enmascarado

En 37 partes de Suprasec® 5025 en 32,3 partes de Ruetasolv® Di se introduce poco a poco 12 partes de 2-etilhexanol, de modo que la temperatura esté por debajo de 50 °C.

Cuando se completa la adición de 2-etilhexanol, la mezcla se deja calentar a temperatura ambiente.

Se obtiene entonces una viscosidad de 1.000 centipoises medida mediante un viscosímetro Brookfield a 23 °C con una unidad R5 a una velocidad de 20 rev/min.

Ejemplo 6: Preparación de un poliisocianato enmascarado

En 37 partes de Suprasec® 5025 en 30 partes de acetato de butilo se introduce progresivamente 130 partes de 2-etilhexanol, de modo que la temperatura está por debajo de 50 °C.

Cuando se completa la adición de 2-etilhexanol, la mezcla se deja calentar a temperatura ambiente.

Se obtiene entonces una viscosidad de 750 centipoises, medida con un viscosímetro Brookfield a 23 °C con una unidad de R5 a una velocidad de 20 rev/min.

Ejemplo 7: Preparación de un prepolímero enmascarado

Se prepara un prepolímero haciendo reaccionar 100 partes de PolyTHF® 2000, 75 partes de poliisocianato enmascarado preparado como en el Ejemplo 4. La mezcla se agita a 70 °C durante 1h 15.

El contenido de monómeros de diisocianato libre menor del 5 %.

Ejemplo 8: Preparación de un prepolímero de enmascarado

Se prepara un prepolímero haciendo reaccionar 3.000 partes de polibutadieno 3000, 135 partes de 1,4-butanodiol, 540 partes de Suprasec® 2385, 800 partes de poliisocianato enmascarado preparado como en el Ejemplo 6. La mezcla se agita a 70 °C durante 1 h 15.

El contenido de monómeros libres de diisocianato es menor del 5 %.

Ejemplo 9: Preparación de un producto diluyente de acuerdo con la invención

En un mezclador, se mezcla a temperatura ambiente 100 partes en peso de Suprasec® 2385, 75 partes en peso de Incozol® LV y 50 partes en peso de MHTPA.

El producto diluyente obtenido tiene una viscosidad de aproximadamente 150cPS y permite mejorar la fluidez de las composiciones de resina de poliuretano monocomponente, al tiempo que permite una buena velocidad de curado.

Ejemplo 10: preparación de una composición de resina de poliuretano líquida (comparativo del ejemplo 11)

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

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

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

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

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

Ejemplo 11: Composición de resina de poliuretano líquida

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

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

La mezcla se agita a 80 °C durante 2 horas y después se añaden los siguientes componentes:

200 partes de plastificante polimerizable preparado de acuerdo con el ejemplo 2,
200 partes de carga pulverulenta.

Se obtiene una composición monocomponente líquida sin disolvente que tiene una viscosidad Brookfield de 5 móvil, velocidad de 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.

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 12: 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:

24 partes de Terathane® 2000
6 partes de Suprasec® 2385,
6 partes de MDI enmascarado con el hexanol preparado como en el Ejemplo 4,
9 partes de Ruetasolv® Di,
0,084 partes de cloruro de benzoílo.

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:

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,
24 partes de anhídrido metiltetrahidroftálico,
0,4 partes de cloruro de benzoílo.

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

Se obtiene una composición monocomponente líquida sin disolvente 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 de 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.
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 13: Formación de resina de poliuretano líquida

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 partes de Voranol® CP 450,
120 partes de acetato de butilo.

La mezcla se agita a 80 °C durante 1h30.

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 3,
10 partes de pigmento gris RAL 7040,
14 partes de Incozol® LV,
1 parte de anhídrido metiltetrahidroftálico,

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 algunos soportes de hormigón.

Ejemplo 14: Composición de imprimación (comparativo del ejemplo 15)

Se prepara un prepolímero haciendo reaccionar 100 partes de Voranol® 2000 y 54 partes de Suprasec® 2385. La mezcla se agita a 80 °C durante 2 horas.

A continuación, se prepara la siguiente formulación de imprimación:

154 partes del prepolímero anterior,
20 partes de Suprasec® 2385,
40 partes de xileno.

La composición se puede aplicar como imprimación.

La composición preparada tiene una viscosidad Brookfield módulo 5 a 23 °C de 400 centipoises.

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.

El contenido de monómeros libres de diisocianato es mayor que 5 %. Dicho producto está etiquetado como “R40: sospecha de efectos carcinógenos - pruebas insuficientes” en Europa y “peligroso” en Asia.

Ejemplo 15: Composición de la imprimación

Se prepara un prepolímero haciendo reaccionar 100 partes de Voranol® 2000 y 91 partes de poliisocianato enmascarado preparado como el Ejemplo 4. La mezcla se agita a 80 °C durante 2 horas.

Una solución de imprimación se prepara mezclando:

- 154 partes del prepolímero anterior,
- 35 partes del poliisocianato enmascarado preparado en el Ejemplo 4,
- 70 partes de xileno.

Esta composición monocomponente es estable y puede ser aplicada con rodillo para hacer una imprimación para

exterior.

El contenido de monómeros libres de diisocianato es menor que 1 %. Tal composición puede comercializarse sin etiquetado “R40: sospecha de efectos carcinógenos - pruebas insuficientes”.

Ejemplo 16: Composición bituminosa

En un reactor se prepara el *cut-back* 160/220 + PTSI. En primer lugar se calientan 80 partes de bitumen de grado 160/220 fundido a 110 °C a lo que se incorporan 20 partes de tolueno. Se agita a 1200 rev/min durante 4 minutos y la mezcla se deja volver a la temperatura ambiente. Después se añade 1 parte PTSI y se agita a 1.200 rev/min durante 4 minutos.

En un reactor se mezclan los siguientes ingredientes para formar la composición de resina de poliuretano
100 partes de prepolímero enmascarado sintetizado como en el Ejemplo 7,
100 partes de *cut-back* 160/220 + PTSI sintetizado anteriormente y esta mezcla se agita durante 3 minutos.
15 partes de xileno,
0,2 partes de Jeffcat® DMDLS.

Se agita durante 3 minutos. Se obtiene una composición líquida que se puede utilizar para hacer un revestimiento de estanqueidad en un techo. La composición tiene un contenido de monómeros libres de diisocianato menor que 1 %. Tal composición puede comercializarse sin etiquetado “R40: sospecha de efectos carcinógenos - pruebas insuficientes”.

Ejemplo 17: Composición bituminosa

En un reactor se prepara el *cut-back* 160/220 + PTSI. En primer lugar se calientan 80 partes de bitumen de grado 160/220 fundido a 110 °C a lo que se incorporan 20 partes de tolueno. Se agita a 1200 rev/min durante 4 minutos y la mezcla se deja volver a la temperatura ambiente. Después se añade 1 parte PTSI y se agita a 1.200 rev/min durante 4 minutos.

En un reactor se mezclan los siguientes ingredientes para formar la composición de resina de poliuretano
500 partes de prepolímero enmascarado sintetizado como en el Ejemplo 8,
500 partes de *cut-back* 160/220 + PTSI sintetizado anteriormente y esta mezcla se agita durante 3 minutos.
1 parte de Jeffcat® DMDLS.

Se agita durante 3 minutos. Se obtiene una composición líquida que se puede utilizar para hacer un revestimiento de estanqueidad en un techo. La composición tiene un contenido de monómeros libres de diisocianato menor que 1 %. Tal composición puede comercializarse sin etiquetado “R40: sospecha de efectos carcinógenos - pruebas insuficientes”.

Ejemplo 18: Formación de resina de poliuretano (comparativo del ejemplo 19)

En un reactor se cargaron 100 partes de PolyTHF® 2000, 31 partes de Suprasec® 2385 y 100 partes de Plastisol. Se calentó a 110 °C durante 4 horas bajo agitación.

Se diluye en peso la composición obtenida mediante el uso de 20 % de una mezcla disolvente que comprende 2/3 de acetato de metoxipropilo - 1/3 de metiletil cetona.

Esta composición de resina de poliuretano monocomponente puede ser utilizada para el techo. Tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 80 % y por lo tanto no cumple con todas las legislaciones nacionales sobre el contenido de disolvente.

Esta composición es tixotrópica y tiene una viscosidad de aproximadamente 20.000 CPs.

Ejemplo 19: Composición de resina de poliuretano de acuerdo con la invención

Se procede como en el Ejemplo 18, sustituyendo el 15 % en peso de la mezcla de disolventes (es decir ¾ de disolvente) por 15 % en peso del diluyente obtenido en el Ejemplo 9.

Esta composición lista para usar, estable, se puede utilizar para revestimiento de techos. Tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 95 % y por lo tanto cumple con todas las legislaciones nacionales sobre el contenido de disolvente.

Esta composición es tixotrópica y tiene una viscosidad de aproximadamente 20.000 CPs.

Ejemplo 20: Composición de resina de poliuretano (comparativo del ejemplo 21)

En un mezclador de dispersión, se introducen 100 partes de Hyperlast® 170/80, 30 partes de xileno, 0,02 partes de dilaurato de dibutilestaño y 5 partes de pigmento.

Se obtiene una composición líquida que permite la producción de revestimientos de estanqueidad para interiores.

Ejemplo 21: Composición de resina de poliuretano

Se procede como en el Ejemplo 20, pero sustituyendo las 30 partes de xileno con 30 partes del producto diluyente obtenido en el Ejemplo 9.

Se obtiene una composición de resina de poliuretano monocomponente, líquida, estable, desprovista de disolvente, que permite producir revestimientos de estanqueidad sin defectos (no hay ampollas) y que presentan buenas características mecánicas.

Los revestimientos obtenidos con esta composición tienen una absorción de agua muy satisfactoria, que es menos del 8 % después de la inmersión durante 28 días en un baño de agua a 20 °C.

Ejemplo 22: Composición de resina de poliuretano (comparativo del ejemplo 23)

En un reactor se introducen 100 partes de Voranol® 2000, 7 partes de Voranol® CP 450, 35 partes de TDI, 15 partes de xileno. La mezcla de reacción se calienta a 80 °C durante 2 horas.

A continuación se añaden 0,02 partes de dilaurato de dibutilestaño, 1 parte de negro de carbono y 75 partes de aceite aromático Ruetasolv® Di.

Se obtiene una composición líquida estable que permite la producción de revestimientos de estanqueidad para interiores.

Ejemplo 23: Composición de resina de poliuretano

Se procede como en el Ejemplo 22, pero sustituyendo las 15 partes de xileno por 15 partes del producto diluyente obtenido en el Ejemplo 9.

Se obtiene una composición de resina de poliuretano monocomponente, líquida, estable, desprovista de disolvente, que permite producir revestimientos de estanqueidad sin defectos (no hay ampollas) y que presentan buenas características mecánicas.

Los revestimientos obtenidos con esta composición tienen una absorción de agua totalmente satisfactoria desde el punto de vista comercial, que es menor del 8 % después de la inmersión durante 28 días en un baño de agua a 20 °C.

Ejemplo 24: Composición para la capa de estanqueidad líquida de base (comparativo del ejemplo 25)

Se prepara una composición que tiene la siguiente fórmula:

A. Voranol® 2000	200 partes
B. Voranol® CP 450	18 partes
C. Butanodiol	9 partes
D. TDI	72 partes
E. Carga deshidratada y pigmentos en polvo dispersados en un plastificante con una relación de 2 cargas / 1 plastificante	27 partes
F. Disolvente xileno	19 partes

En un reactor, se prepara por cocción a 80 °C durante 1h30 un prepolímero introduciendo los componentes A a D. A continuación a este prepolímero se añade en frío, con agitación, los componentes E y F. Este sistema es de curado bastante lento es decir, el tiempo de endurecimiento es mayor de 24 h; en general no está catalizado dado que la catálisis podría causar una formación demasiado rápida del dióxido de carbono y, por lo tanto, la formación de burbujeo y espuma que por otro lado, no se evita por completo.

La composición es de aproximadamente 94 % de sólidos, aproximadamente 6 % de disolvente.

Ejemplo 25: Composición monocomponente líquida estable para la capa de estanqueidad

Se prepara un producto diluyente de acuerdo con la invención que comprende:

9 partes de Incozol® LV
9 partes de Suprasec® 2385
5 partes de MHTPA

Se preparar un prepolímero como en el Ejemplo 24, se añade al mismo el componente E y se añaden 7 partes de xileno y 32 partes del producto diluyente preparado anteriormente.

La composición obtenida se diferencia de la del Ejemplo 24 por las tres siguientes propiedades:

- se endurece mucho más rápido y así puede estar circulando y recuperarse al día siguiente, a veces incluso el mismo día de la aplicación, lo cual no es posible con la composición del Ejemplo 24,
- contrariamente a la composición del Ejemplo 24, no se produce la formación de burbujas o espuma,
- el contenido de sólidos de esta composición es del 98 %, es decir, que contiene 2 % de disolvente, lo que hace que cumpla con los nuevos reglamentos relativos al contenido de disolvente y se clasifique en los EE.UU. como producto sin disolventes.

Ejemplo 26: Composición de resina de poliuretano líquida listo para usar

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

24 partes de Terathane® 2000
6 partes de Suprasec® 2385,
6 partes de MDI polimérico enmascarado con hexanol sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 4,
9 partes de Ruetasolv® Di,
0,084 partes de cloruro de benzoílo

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

En un mezclador de dispersión se mezclan los siguientes ingredientes para formar la composición de resina de poliuretano
48,3 partes de prepolímero sintetizado anteriormente
38,7 partes de plastificante sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 1,
4,3 partes de concentrado de pigmento gris RAL 7040,
5,9 partes de Incozol® LV,
2,4 partes de anhídrido metiltetrahidroftálico,
0,4 partes de cloruro de benzoílo.

Se obtiene una composición líquida sin disolvente que tiene una viscosidad Brookfield móvil 6, velocidad de 20 a 23 °C de 14.000 centipoises.

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 27: Preparación de una composición de resina de poliuretano líquida

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

24 partes de Terathane® 2000
6 partes de Suprasec® 2385,
6 partes de MDI polimérico enmascarado con hexanol acuerdo con el Ejemplo 4,
9 partes de Ruetasolv® Di,
0,084 partes de cloruro de benzoílo.

La mezcla de reacción se agita a 400 rev/min durante 3 horas entre 70 y 80 °C.

En un reactor se mezclan los siguientes ingredientes para formar la composición de resina de poliuretano.

11,25 partes de prepolímero sintetizado anteriormente
9 partes de plastificante polimerizable sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 1,
1 parte de concentrado de pigmento gris RAL 7040,
1,372 partes de Incozol® LV,
0,562 partes de anhídrido metiltetrahidroftálico,

0,09 partes de cloruro de benzoílo.

Se obtiene una composición líquida sin disolvente que tiene una viscosidad Brookfield móvil 6, velocidad de 20 a 23 °C de 12.000 centipoises.

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 28: Composición de resina de poliuretano bituminosa líquida lista para usar

En un reactor se prepara el *cut-back* 160/220 + PTSI. En primer lugar se calientan 70 partes de bitumen de grado 70/100 fundido a 110 °C a lo que se incorporan 30 partes de Ruetasolv® Di calentado a 70 °C. Se agita a 1.200 rev/min durante 4 minutos y la mezcla se deja volver a la temperatura ambiente. Después se añaden 2 partes de PTSI y se agita a 1.200 rev/min durante 4 minutos.

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

100 partes de Terathane® 2000
50 partes de Suprasec® 2385,
15 partes de Ruetasolv® Di,

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

En un mezclador-dispersor se mezclan los siguientes ingredientes para formar la composición de resina de poliuretano
100 partes de prepolímero sintetizado anteriormente
30 partes de plastificante sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 1,
100 partes de *cut-back* 70/100 + PTSI sintetizado anteriormente,
5,9 partes de Incozol® LV,
2,4 partes de anhídrido metiltetrahidroftálico,

Se obtiene una composición líquida sin disolvente que tiene una viscosidad Brookfield móvil 6, velocidad de 20 a 23 °C de 20.200 centipoises.

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 29: Composición de resina de poliuretano bituminosa líquida lista para usar

En un reactor se prepara el *cut-back* 160/220 + PTSI. En primer lugar se calientan 70 partes de bitumen de grado 160/220 fundido a 110 °C a lo que se incorporan 30 partes de Ruetasolv® Di calentado a 70 °C. Se agita a 1.200 rev/min durante 4 minutos y la mezcla se deja volver a la temperatura ambiente. Después se añaden 2 partes de PTSI y se agita a 1.200 rev/min durante 4 minutos.

En un reactor se prepara el *cut-back* 160/220 + PTSI. En primer lugar se calientan 70 partes de bitumen de grado 160/220 fundido a 110 °C a lo que se incorporan 30 partes de Ruetasolv® Di calentado a 70 °C. Se agita a 1.200 rev/min durante 4 minutos y la mezcla se deja volver a la temperatura ambiente. Después se añaden 2 partes de PTSI y se agita a 1.200 rev/min durante 4 minutos.

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

100 partes de Krasol® LBH-P 3000,
19 partes de Suprasec® 2385,
30 partes de Ruetasolv® Di,
0,24 partes de cloruro de benzoílo.

La mezcla de reacción se agita a 400 rev/min durante 3 horas a 90 °C.

En un reactor se mezclan los siguientes ingredientes para formar la composición de resina de poliuretano:

11,25 partes de prepolímero sintetizado anteriormente,
5,25 partes de *cut-back* 160/220 + PTSI sintetizados anteriormente, y esta mezcla se agita durante 3 minutos.

A continuación se añade:

30 partes de plastificante sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 1,

1,52 partes de Incozol® LV y esta mezcla se agita durante 3 minutos. A continuación se añade:
0,562 partes de anhídrido metiltetrahidroftálico,
0,06 partes de cloruro de benzoílo,
0,06 partes de dilaurato de dibutil estaño,
0,2 partes de Dynasylan.

Se obtiene una composición líquida sin disolvente que tiene una viscosidad Brookfield móvil 6, velocidad de 20 a 23 °C de 35.000 centipoises.

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 30: Aplicación de las composiciones de los Ejemplos 26 a 29

Sobre una superficie plana de cemento de 25 m^2 se aplica con rodillo de pata de conejo la composición de los Ejemplos 26, 27, 28 y 29.

El revestimiento resultante es homogéneo, sin burbujas y no se observa ninguna exudación. La superficie de revestimiento es lisa y brillante.

Pruebas realizadas: Resistencia a la rotura y alargamiento elástico en un aparato Instron de acuerdo con la norma EN ISO 527-3.

Composición del Ejemplo 26:

La composición se aplica en una capa de 0,9 mm. El revestimiento obtenido tiene las siguientes propiedades:

Resistencia a la rotura 2,5 MPa,
Alargamiento elástico 600 % (sin extensómetro).

Composición del Ejemplo 27:

La composición se aplica en una capa de 0,9 mm. El revestimiento obtenido tiene las siguientes propiedades:

Resistencia a la rotura 2,5 MPa,
Alargamiento elástico 600 % (sin extensómetro).

Composición del Ejemplo 28:

La composición se aplica en una capa de 1,3 mm. El revestimiento obtenido tiene las siguientes propiedades:

Resistencia a la rotura 4,2 MPa,
Alargamiento elástico 400 % (sin extensómetro).

Composición del Ejemplo 29:

La composición se aplica en una capa de 1 mm. El revestimiento obtenido tiene las siguientes propiedades:

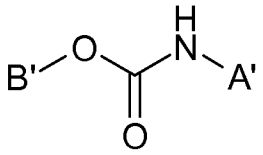
Resistencia a la rotura 2 MPa,
Alargamiento elástico 400 % (sin extensómetro).

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de poliuretano que comprende un prepolímero y un 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. Composición de resina de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además al menos un constituyente seleccionado del grupo que comprende:

- un poliisocianato enmascarado que tiene la siguiente fórmula:



donde

  - B' representa alquilo,
  - A' representa un grupo que tiene un número de funciones isocianato comprendido entre 1,5 y 2,2, preferiblemente entre 1,5 y 2,1 y aún más preferiblemente entre 1,5 y 2;

- un producto diluyente que comprende:

  - un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 3,1, preferiblemente mayor que 1,5 y menor o igual a 2,2,
  - una bis-oxazolidina y opcionalmente un mono-oxazolidina, y
  - un catalizador,

presentando las cantidades de bis-oxazolidina, y opcionalmente de mono-oxazolidina y de poliisocianato o de mezcla de poliisocianatos un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor o igual a 3,1 siendo de tal manera que la relación molar entre las funciones -NH de la bis-oxazolidina, y opcionalmente de la mono-oxazolidina y las funciones NCO es de 0,3 a 0,75; procediendo las funciones -NH de la bis-oxazolidina, y opcionalmente de la mono-oxazolidina de funciones -NH de las funciones amina formadas después de abrir el anillo de oxazolidina;
y sus mezclas

3. Composición de resina de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** dicha composición comprende bitumen o una mezcla bituminosa.

4. Composición de resina de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** dicha composición comprende un prepolímero, el plastificante polimerizable y el producto diluyente.

5. Composición de resina de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** dicha composición comprende un prepolímero y/o el prepolímero enmascarado, el plastificante polimerizable, el poliisocianato enmascarado y el producto diluyente.

6. Composición de resina de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** dicha composición es líquida y no contiene disolvente.

7. Composición de resina de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** dicha composición tiene una viscosidad comprendida entre 1.000 y 40.000 centipoises, midiéndose dicha viscosidad a 25 °C usando un viscosímetro Brookfield DV-E, móvil 6, velocidad de 20 rev/min.

8. Composición de resina de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizada por que** dicha composición contiene menos de 1 % en peso de monómeros libres de diisocianato, tal como se mide mediante cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas.

9. Composición de resina de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** el plastificante polimerizable 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.

10. Composición de resina de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** el plastificante polimerizable 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, medida con un viscosímetro Brookfield (móvil 6, velocidad de 20 rev/min, 25 °C).

11. Composición de resina de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, **caracterizada por que** el grupo B' del poliisocianato enmascarado es un alquilo, opcionalmente insaturado, C_2-C_{20}, preferiblemente C_3-C_{12}, aún más preferiblemente C_4-C_{10}.

12. Composición de resina de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, **caracterizada por que** el diluyente comprende:

- una cantidad de poliisocianato o de una mezcla de poliisocianatos que contiene varias funciones isocianato estrictamente superiores a 1 e inferiores o iguales a 3,1, de modo que el número de funciones NCO es equivalente a 100 partes en peso de diisocianato de difenilmetano (N.º CAS 26447-40-5);
- de 40 a 100 partes en peso de bis-oxazolidina y opcionalmente de mono-oxazolidina; y
- de 30 a 50 partes en peso de catalizador.

13. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que al menos una parte del prepolímero es un prepolímero enmascarado que se forma por reacción entre:

- un poliol que contiene entre 1,5 y 3 funciones OH 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 y
- el poliisocianato enmascarado que tiene un número de funciones isocianato entre 1,5 y 2,2 como se ha definido en la reivindicación 1,

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

14. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende:

- de 30 % a 50 % de prepolímero,
- de 30 % a 50 % de plastificante polimerizable,
- de 5 % a 15 % de producto diluyente que comprende una bis-oxazolidina y opcionalmente una mono-oxazolidina, un catalizador y un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos que tiene un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 2,2.

15. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14, que comprende:

- de 15 % a 50 % de mezcla bituminosa;
- de 20 % a 50 % de prepolímero;
- de 10 % a 40 % de plastificante polimerizable;
- de 4 % a 10 % de producto diluyente que comprende una bis-oxazolidina y opcionalmente una mono-oxazolidina, un catalizador y un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos que tienen un número de funciones isocianato estrictamente mayor que 1 y menor que o igual a 2,2.

16. Uso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para la fabricación de revestimientos, especialmente revestimientos de estanqueidad, que son opcionalmente transitables, que tienen buena resistencia mecánica, son resistentes a la radiación UV, al envejecimiento oxidativo, al agua y a las agresiones químicas y que no tienen defectos superficiales ni defectos de adherencia (burbujas, hinchazón o exudación), que son adecuados para su uso en un entorno exterior sin protección y que tienen una absorción de agua inferior al 8 % después de 28 días de inmersión en agua a 20 °C.