

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 160**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/30 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2009 PCT/EP2009/001878**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2009 WO09118112**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2009 E 09724858 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 2262842**

54 Título: **Mezclas de isocianatos basadas en 2,2'-MDI y su preparación así como su uso**

30 Prioridad:
28.03.2008 DE 102008016051

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2018

73 Titular/es:
**POLYTEX SPORTBELÄGE PRODUKTIONS-GMBH
(100.0%)
Vinkrather Strasse 43
47929 Grefrath, DE**

72 Inventor/es:
**FINDER, ZDENKA;
KRAUSE, JENS;
FAEHLING, FRIEDHELM;
SCHMIDT, MANFRED y
WEGENER, DIRK**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 660 160 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

Mezclas de isocianatos basadas en 2,2'-MDI y su preparación así como su uso

La presente invención se refiere a mezclas de isocianatos basadas en 2,2'-difenilmetanodiisocianato (2,2'-MDI), a un procedimiento para su preparación así como a su uso para producir una capa elástica para un suelo deportivo.

5 El término MDI agrupa un gran número de isocianatos técnicamente importantes, pero también estructuralmente diferentes. Aquí se incluyen tanto monómeros, en los que dos elementos estructurales aromáticos están unidos entre sí a través de un puente de metileno (MDI monomérico), como oligómeros superiores, en los que más de dos elementos estructurales aromáticos están unidos entre sí sucesivamente a través de varios puentes de metileno (MDI polimérico).

10 Desde el punto de vista del usuario existe un gran interés en obtener, en la medida de lo posible, el isómero 4,4' y el 2,4' o mezclas de estos dos isómeros.

La relación de MDI monomérico a polimérico así como las proporciones de los isómeros 4,4' y 2,4' en el MDI monomérico se pueden variar dentro de amplios límites variando las condiciones de síntesis para la preparación del precursor.

15 La separación del MDI en bruto obtenido en la síntesis de MDI se realiza en gran parte por destilación, pudiendo separarse, en función de la complejidad técnica, tanto fracciones prácticamente isoméricamente puras con proporciones, por ejemplo, de 4,4'-MDI de más del 97,5 % en peso, como mezclas de isómeros con proporciones de 4,4' y 2,4' de aproximadamente el 50 % en peso en cada caso.

20 Además, ha habido una demanda creciente del isómero 2,4' en tiempos recientes. Esto se debe esencialmente a la diferente reactividad de los grupos NCO en posición 2 y 4' del 2,4'-MDI (de forma similar a las diferencias de reactividad de los grupos NCO en posición 2 y 4 del 2,4-toluidiisocianato (TDI)).

De hecho, estas diferencias en la reactividad permiten o facilitan la síntesis de prepolímeros de NCO pobres en monómeros (los prepolímeros de NCO son intermedios aislables en el camino hasta obtener los polímeros finales terminados, todavía llevan grupos NCO no modificados en los respectivos extremos de la cadena).

25 Estos se obtienen al hacer reaccionar un poliol con un exceso molar de un isocianato (con respecto a los grupos NCO o los reactivos con NCO) a temperatura ambiente hasta aproximadamente 100 °C).

En isocianatos asimétricos (= isocianatos con al menos dos grupos NCO de diferente reactividad), preferiblemente solo un grupo NCO reacciona con el poliol, mientras que el otro permanece sin cambios. La prepolimerización puede ser así sustancialmente más fácil de controlar que en el caso de la mayoría de los prepolímeros de NCO del estado de la técnica, en los que se usan isocianatos cuyos grupos NCO no presentan diferentes reactividades: en comparación, estos siempre contienen también mayores cantidades de diisocianato monomérico libre.

30 La preparación de prepolímeros de NCO pobres en monómeros hasta prácticamente exentos de monómeros es altamente deseable en el caso de 2,4-TDI, ya que el mismo presenta una alta presión de vapor y los polímeros con 2,4-TDI sin reaccionar representan un alto riesgo sanitario. Aún más críticos en este contexto se han de considerar los diisocianatos alifáticos, tales como, por ejemplo, prepolímeros de NCO basados en hexametilenodiisocianato (HDI) o isoforonadiisocianato (IPDI).

Este factor también debe considerarse con MDI, pero, a causa de su menor presión de vapor en comparación con TDI, tiene solo una repercusión de menor alcance.

40 El estado de la técnica es actualmente todavía TDI o prepolímeros de TDI pobres en monómeros, es relativamente nuevo en el mercado el uso de prepolímeros que contienen 2,4'-MDI puros.

La preparación de prepolímeros de NCO pobres en monómeros puede realizarse de varias maneras:

1. Mediante retirada del diisocianato monomérico libre mediante una evaporación en capa fina o de vía corta técnicamente compleja. Esta posibilidad puede emplearse independientemente de si se han empleado diisocianatos con grupos NCO de reactividad idéntica o diferente. Para esto se pueden usar, por ejemplo, también agentes de arrastre.

2. Mediante el empleo de diisocianatos con grupos NCO de reactividad diferente o grupos NCO de reactividad idéntica y relaciones estequiométricas seleccionadas especialmente, por ejemplo, relaciones molares de grupos NCO a reactivos con NCO por debajo de 2:1 y/o dado el caso con catálisis especial.

3. Combinaciones de ambos procesos, por ejemplo, de modo que la proporción de diisocianato monomérico libre según el procedimiento 2 se limita inicialmente en un grado determinado y luego se minimiza adicionalmente mediante el procedimiento 1.

Tales combinaciones pueden tener sentido si es necesario minimizar la viscosidad de los prepolímeros. En principio, la desventaja del procedimiento 2 consiste en que las reacciones con relaciones estequiométricas en particular por debajo de 2:1 conducen a una mayor prolongación previa y, por lo tanto, está predefinida de manera inherente una viscosidad claramente aumentada del producto de reacción.

- 5 El documento WO 01/40340 A2 da ejemplos de tales combinaciones de etapas de procedimiento, en el que, en un primer paso, el diisocianato se convierte en un prepolímero de NCO usando un catalizador potenciador de la selectividad, que luego se libera por evaporación en capa fina del exceso de monómero.

10 Para aplicaciones particularmente críticas, como por ejemplo en la industria alimentaria, se plantean exigencias particularmente elevadas a un contenido de monómero residual (palabra clave higiene ocupacional). Esto se aplica en gran medida a TDI, pero en parte también a MDI (véase anteriormente). Son indicio de esto numerosos documentos abiertos a inspección pública o patentes que también tratan de prepolímeros de MDI pobres en monómeros, por ejemplo, las patentes WO 03/006521, WO 03/033562, WO 03/055929, WO 03/051951, WO 93/09158 y EP 0 693 511 A1.

15 Como se dijo, por las razones mencionadas anteriormente, la demanda del isómero de 2,4'-MDI está aumentando recientemente. Debido al proceso, sin embargo, esto básicamente también tiene como consecuencia una mayor proporción de 2,2'-MDI, que hasta la fecha se considera más bien inutilizable. Así, se afirma en el documento WO 2007/087987: en el MDI monomérico, los isómeros 4,4' y 2,4' predominan debido a la síntesis. Con menor frecuencia y técnicamente en gran medida sin valor aparece en menor medida también el isómero 2,2'.

20 Esto se debe en parte a que el 2,2'-MDI puro técnicamente no está disponible y las formulaciones que contienen 2,2' a menudo conllevan la desventaja de que este monómero reacciona de forma claramente más lenta y, por lo tanto, de forma más incompleta. Esto puede, por ejemplo, conducir a migraciones indeseadas durante la adhesión de envases alimentarios o evitar la descarga de espumas.

El 2,2'-MDI o las formulaciones que contienen el mismo por ello se consideran desechos y es necesario que se desechen de forma compleja.

25 Un ejemplo se refiere a la posibilidad de usar 2,2'-MDI para controlar la velocidad de reacción de mezclas de isocianatos que contienen el mismo. Para controlar la velocidad de reacción de mezclas de MDI se describen en el estado de la técnica las siguientes posibilidades, entre otras:

1. Mezclas con TDI o prepolímeros de TDI con la desventaja de mayor toxicidad que ello conlleva. Debido a la mayor presión de vapor del monómero de TDI, también contenidos residuales permitidos del 0,5 %
30 conducen a molestias por olor y alteraciones.
2. Prolongadores en forma de plastificantes o en general hidrocarburos. Por ejemplo, se emplean ftalatos tales como DINP o plastificantes alternativos, tales como éster de diisonilo de ácido 2-ciclohexano-
35 dicarboxílico, citrato de acetiltributilo o disolventes como el carbonato de etileno/propileno, éster di-básico (DBE), nafta disolvente y bencinas. Las desventajas aquí son principalmente una reducción de la calidad así como el riesgo de la migración de los aditivos no químicamente unidos y los cambios en las propiedades que esto conlleva a lo largo del tiempo.
3. Altos niveles de 2,4-MDI (> 85 %), véase el documento WO 2007/087987 con la elevada complejidad que
esto conlleva de la separación de isómeros y las desventajas asociadas en cuanto a costes.

40 El objetivo de la presente invención fue, por lo tanto, encontrar posibilidades de aplicación para el 2,2'-MDI que se produce en la industria y hasta ahora poco deseado. Las posibles de aplicación que se deben hallar, a este respecto, no deben estar ligadas a empeoramiento alguno de las condiciones de procesamiento o las propiedades (mecánicas) de los productos obtenidos. En la medida de lo posible, deben representar una mejora con respecto al estado de la técnica.

Este objetivo ha podido resolverse mediante la mencionada mezcla de isocianatos.

45 Las formas de realización de la invención usan una mezcla de isocianatos con un contenido de NCO del 2 al 22 % en peso, que está caracterizada por que contiene

- (a) prepolímeros de NCO con un contenido de NCO del 1,5 al 18 % en peso y
- (b) 2,2'-diisocianatodifenilmetano monomérico (MDI) en una cantidad del 1 al 40 % en peso, con respecto a la
mezcla de isocianatos.

50 Preferiblemente, las mezclas de isocianatos presentan un contenido de NCO del 4 al 17 % en peso y los prepolímeros de NCO, preferiblemente un contenido de NCO del 2,5 al 15 % en peso. La mezcla de isocianatos en una forma de realización contiene el 2 - 25 % en peso, de forma particularmente preferible el 2 - 18 % en peso y de forma muy particularmente preferible del 3 al 15 % en peso de 2,2'-MDI monomérico.

Los prepolímeros de NCO son prepolímeros que se producen con la reacción de poliisocianatos orgánicos con compuestos reactivos con NCO empleados en defecto. Preferiblemente se emplean como isocianato 4,4'-difenilmetanodiisocianato (4,4'-MDI), 2,4'-MDI, 2,2'-MDI, MDI polimérico y mezclas de los mismos, MDI modificado (la modificación se realiza principalmente por la incorporación de grupos uretdiona, isocianurato o alofanato), 5 toluilendiisocianato (TDI), hexametilenodiisocianato (HDI), isoforonadiisocianato (IPDI), H12-MDI (MDI hidrogenado) y combinaciones de los compuestos anteriormente mencionados. Como compuestos reactivos con NCO se usan preferiblemente polioles (polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles, polialcoholes) y polieterpoliaminas.

Para la preparación de los prepolímeros de isocianato se pueden usar preferiblemente compuestos con, en promedio, al menos 1,5, preferiblemente de dos a cuatro átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, 10 preferiblemente compuestos terminados en hidroxilo y/o amina, tales como polieterpolioles, poliesterpolioles, polialcoholes, poliaminas o mezclas de estos compuestos entre sí, empleándose preferiblemente compuestos con una funcionalidad de 2-4, en particular de 2 y con un peso molecular entre 200 y 10000 g/mol, preferiblemente de 500 a 5000 g/mol, de forma particularmente preferida entre 1000 y 4000 g/mol y de forma muy particularmente preferida de aproximadamente 2000 g/mol. Particularmente preferidos son polieterdioles con un peso molecular 15 entre 1000 y 4000 g/mol.

Los polioles dado el caso pueden contener compuestos que están seleccionados del grupo que consiste en 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, glicerina, trimetilolpropano así como mezclas de los mismos.

La mezcla de isocianatos según una forma de realización comprende además mejoradores de reología convencionales (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, ésteres dibásicos, ésteres de ácido cítrico), estabilizantes (por ejemplo, ácidos de Broenstedt y de Lewis, tales como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico, cloruro de benzoilo, ácidos orgánicos minerales tales como fosfato de dibutilo, además ácido adípico, ácido málico, ácido succínico, ácido racémico o ácido cítrico), agentes de protección UV (por ejemplo, 2,6-dibutil-4-metilfenol), catalizadores (por ejemplo trialkilaminas, diazabicyclooctano, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, N-alkilmorfolina, octoato de plomo, zinc, estaño, calcio, magnesio, los correspondientes naftenatos y p-nitrofenolato y/o también fenilneodecanoato de mercurio), agentes de protección frente a hidrólisis (por ejemplo, carbodiimidias estéricamente impedidas), emulsionantes, cargas (por ejemplo, creta), dado el caso colorantes (que por tanto disponen de átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff) y/o pigmentos de color que se pueden incorporar en el/la poliuretano/poliurea que se va a formar posteriormente.

Otros coadyuvantes y aditivos comprenden emulsionantes, estabilizantes de espuma, reguladores de celda y cargas. Una compilación está contenida en G. Oertel, Polyurethane Handbook, 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Múnich, 1994, Cap. 3.4.

Una forma de realización de la invención presenta un procedimiento para la preparación de las mezclas mencionadas de isocianatos, que está caracterizado por que

- A) un poliisocianato orgánico se hace reaccionar con un compuesto reactivo con NCO en defecto,
- B) al prepolímero de NCO formado en A) se añade una mezcla del 20 al 70 % en peso de 2,2'-diisocianatodifenilmetano (MDI), del 30 al 80 % en peso de 2,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI) y de 0 al 10 % en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI).

Otra forma de realización de la invención presenta un procedimiento para la preparación de la mezcla mencionada de isocianatos, que está caracterizado por que

- A) una combinación de una mezcla del 20 al 70 % en peso de 2,2'-MDI, del 30 al 80 % en peso de 2,4'-MDI y de 0 al 10 % en peso de 4,4'-MDI y dado el caso otros poliisocianatos del grupo que consiste en 4,4'-difenilmetanodiisocianato (4,4'-MDI), 2,4'-MDI, 2,2'-MDI, MDI polimérico y mezclas de los mismos, MDI modificado, toluilendiisocianato (TDI), hexametilenodiisocianato (HDI), isoforonadiisocianato (IPDI), H12-MDI (MDI hidrogenado) y combinaciones de los mismos se hace reaccionar con
- B) un componente reactivo con NCO.

En otro ejemplo se pueden obtener productos de poliadición de poliisocianato a partir de la reacción de

- i) las mezclas de isocianatos mencionadas y
- ii) compuestos reactivos con NCO,

en presencia de

- iii) dado el caso catalizadores,
- iv) dado el caso cargas,

v) dado el caso coadyuvantes y/o aditivos.

5 Como compuestos reactivos con NCO se emplean preferiblemente prolongadores de cadena y/o reticulantes con un peso molecular de 62 a 600 y una funcionalidad de 2 a 4 y dado el caso poliols del grupo que consiste en polieterpoliols, poliesterpoliols, polieteresterpoliols, policarbonatopoliols, polialcoholes, poliaminas y polieterpoliaminas. Como compuesto reactivo con NCO puede servir también agua/humedad atmosférica en solitario o junto con otros compuestos reactivos con NCO.

Otro ejemplo presenta un procedimiento para la preparación de productos de poliadición de poliisocianato, en donde una mezcla mencionada de isocianatos se hace reaccionar con un compuesto reactivo con NCO dado el caso en presencia de catalizadores, cargas, coadyuvantes y/o aditivos.

10 El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente en presencia de mejoradores de reología, estabilizantes, agentes de protección UV, catalizadores, agentes de protección frente a hidrólisis, emulsionantes, cargas, dado el caso colorantes (que por tanto disponen de átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff) y/o pigmentos de color que se pueden incorporar habituales. Con respecto a los representantes de estas clases de compuestos se aplica lo mismo que lo que se describió anteriormente en relación con el procedimiento para preparar las mezclas
15 mencionadas de isocianatos.

Es favorable en la ruta de síntesis vía prepolímeros como constituyentes de las mezclas mencionadas de isocianatos que una parte del calor de la reacción ya se genera en la síntesis del prepolímero y, por lo tanto, la exotermia en la estructuración del polímero en sí resulta menor. Esto repercute de modo favorable en la velocidad de la generación del peso molecular y posibilita tiempos de colada más largos, por lo tanto, representa una ventaja de procesamiento. Una desventaja es la reactividad creciente con contenido decreciente de NCO.

Es sorprendente que la velocidad de la reacción puede controlarse como se desee con un uso específico o mediante la adición específica de 2,2'-MDI o de mezclas con altos contenidos de 2,2'-MDI y, por ello, se evitan las desventajas mencionadas anteriormente del estado de la técnica, tales como toxicidad y limitaciones en la calidad. Es particularmente ventajoso que se han podido lograr tiempos de desmoldeo sorprendentemente ventajosos con reactividades largas. También fue sorprendente la resistencia mejorada a la hidrólisis, especialmente en comparación con prepolímeros de TDI.

En particular, la mezcla de isocianatos puede procesarse mejor gracias a la reducción de la velocidad de reacción. Además, esto también hace posible la reacción con compuestos que presentan una reactividad demasiado alta con respecto a las mezclas de isocianatos del estado de la técnica (por ejemplo, prolongadores de cadena amínicos y/o reticulantes, tales como por ejemplo poliaminas).

El empleo de las mezclas mencionadas de isocianatos tiene la ventaja de tiempos de procesamiento más largos.

El procedimiento puede realizarse, por ejemplo, haciendo reaccionar la mezcla de isocianatos en presencia de agua, en particular de humedad atmosférica. El "empleo" de humedad atmosférica corresponde a un uso de la mezcla mencionada de isocianatos como un sistema de un componente (ya que, aparte de la mezcla de isocianatos, no se necesitan otros reactantes para ser añadidos adicionalmente). La humedad atmosférica reacciona de forma suficientemente lenta con los grupos NCO formando grupos amina con solidificación al mismo tiempo aceptable. En la mayoría de los casos, estos sistemas se aplican en el sitio.

Como alternativa, el procedimiento también puede realizarse de tal manera que la mezcla de isocianatos se hace reaccionar con al menos un componente de polioliol y/o al menos un componente de amina, en particular un prolongador de cadena o reticulante. Esto corresponde entonces a una conversión en forma de un sistema de dos componentes. También se puede reticular con agua a presión, empleándose después el producto así obtenido en el sitio. También se pueden obtener elastómeros de pulverización de poliureas/elastómeros de pulverización de diaminometanal a partir de las mezclas mencionadas de isocianatos.

Como norma, el componente reactivo con respecto a isocianatos en este caso se compone en al menos el 50 % en peso, preferiblemente en al menos el 80 % en peso, de uno o varios de los polieterdiols descritos. Como aminas se pueden emplear los compuestos descritos con más detalle a continuación como componente bi). La funcionalidad media del prepolímero a) resultante muchas veces es inferior a 2,6, preferiblemente inferior a 2,2. Como componente principal de las aminas b) se emplea bi) al menos una, preferiblemente una mezcla de al menos dos polioxialquilenaminas, las denominadas polieteraminas, es decir, de óxidos de polialquilenodifuncionales o de mayor funcionalidad terminados en amina, por norma óxidos de polioxietileno o de polioxipropileno, con pesos moleculares entre 200 y 5000 g/mol, en particular de 2000 a 5000 g/mol. También es posible el empleo de PTHF terminado en amina. Los grupos amina de las polieteraminas son sobre todo grupos amina primarios. Como se indicó, también se puede usar solo una sola polieteramina. Las polieteraminas bi) son en particular diaminas o triaminas. Tales compuestos se comercializan, por ejemplo, por la empresa Huntsman bajo la denominación Jeffamine® o por la empresa BASF como polieteraminas. En la mayoría de los casos, las poliaminas se preparan por aminación catalítica de los polialcoholes correspondientes. Las polioxialquilenaminas bi) sirven principalmente para construir la fase blanda en los elastómeros de pulverización de poliurea. Al menos una parte de las aminas bi) usadas puede ser sustituida por polieteroles. Los componentes de amina, que contienen tanto polieteraminas como polieteroles, se

denominan sistemas híbridos o mixtos de poliurea-poliuretano, como se discutió previamente. Preferiblemente, la proporción de amina a poliéter terminado en hidroxilo en el componente de amina en formas de realización de la presente invención es mayor del 50 % en peso, de forma particularmente preferible se compone esencialmente de poliéteres terminados en amina. Además, el componente b) puede contener aminas de bajo peso molecular, generalmente aromáticas y diamínicas, distintas de bi), como prolongadores de cadena bii). Estos compuestos tienen la mayoría de las veces un peso molecular en el intervalo entre 150 y 500 g/mol. Los grupos amina del prolongador de cadena bii) pueden ser primarios o secundarios. El prolongador de cadena empleado la mayoría de las veces en los elastómeros de pulverización de poliurea es la dietilentoluenodiamina (DETD). Como un componente menos reactivo en comparación con las aminas alifáticas, la DETDA determina el comportamiento de curado del sistema. Por consiguiente, el tiempo de gelificación puede controlarse mediante prolongadores de cadena alternativos con reactividad reducida con respecto a los isocianatos. Para obtener elastómeros de pulverización de poliurea fotoestables también es posible emplear prolongadores de cadena alifáticos. Además, se pueden emplear los prolongadores de cadena amínicos alternativos ya indicados, tales como 4,4'-metileno-bis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA), 4,4'-metileno-bis-(2,6-diisopropil)-anilina (MDIPA), 4,4'-metileno-bis-(3-cloro, 2,6-dietil)-anilina (MCDEA), dimetiloluenodiamina (DMTDA, Ethacure[®] 300) o prolongadores de cadena retardantes de la reacción con funciones amina secundarias tales como N,N'-di(sec-butil)-amino-bifenilmetano (DBMDA, Unilink[®] 4200) o N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina (Unilink[®] 4100). Otros constituyentes de la formulación no necesarios de forma obligada son, por ejemplo, diluyentes, la mayoría de las veces diluyentes reactivos, que, cuando se usan, por norma se agregan al componente de isocianato. Son ejemplos de diluyentes reactivos del componente de isocianato los carbonatos de alquileo. Sin embargo, la adición de diluyentes reactivos puede conducir a un empeoramiento de las propiedades mecánicas y la resistencia al envejecimiento del elastómero de pulverización de poliurea. La adición de aditivos al componente de amina está limitada por una viscosidad procesable. Tales aditivos son pigmentos, promotores de la adhesión, estabilizadores UV, antioxidantes u otras cargas. El componente b) puede contener además, en particular, mejoradores de la abrasión. Como mejoradores de la abrasión se emplean preferiblemente alcoholes modificados con silicona, en particular glicoles. El sistema por norma se aplica mediante pulverización, mezclándose los componentes a alta presión y a temperatura elevada antes de su descarga de la pistola de pulverización en su cabezal de mezcla y haciéndose reaccionar de esta manera. La relación volumétrica, en la que se pulverizan el poliisocianato y el componente de amina, es preferiblemente 1:1, pero también puede ser desde 30:70 hasta 70:30 % en volumen, pero preferiblemente hasta 1,1:1. La superficie pulverizada, especialmente cuando está húmeda, puede estar pretratada con un imprimador para mejorar la adhesión. El mejorador de la adhesión también puede añadirse, así mismo en particular para la adherencia a una base húmeda, al componente B o preferiblemente al R. Los ejemplos de imprimadores son siloxanos y siloxanos funcionalizados. Cabe mencionar en especial epoxi-amino- o vinil-alcoxisilanos. Otros ejemplos de imprimadores disponibles en el mercado son titanatos, tales como titanato de neopentil-(dialil)oxitri (m-amino)fenilo o zirconatos, tales como zirconato de neopentil-(dialil)oxitri (m-etileno-diamino)etil. Otros posibles imprimadores son sistemas de poliuretano de un componente o de dos componentes (sistemas de 1 componente o de 2 componentes, véase más adelante en relación con esto), polivinilaminas, poliacrílatos o resinas epoxi. Los imprimadores pueden dispersarse, emulsionarse o disolverse en agua u otros disolventes antes de la aplicación. La relación de grupos isocianato a grupos reactivos con grupos isocianato, en particular, como se ha indicado, grupos amina, en la preparación de los elastómeros de pulverización de poliurea se encuentra la mayoría de las veces entre 0,90 y 1,20, en particular entre 1,05 y 1,15. Se ha encontrado que por el aumento del contenido de 2,2'-MDI en el prepolímero de isocianato usado, la reactividad reducida de una formulación de poliurea dada da lugar a un aumento en el tiempo de gelificación de varios segundos.

Los campos de aplicación típicos de elastómeros de pulverización de poliurea son revestimientos, especialmente para reparación de hormigón y protección frente a agua (recubrimientos de tejados, plantas de aparcamientos, reparaciones de puentes, túneles), la denominada "contención secundaria" (revestimientos para depósitos colectores de tanques de productos químicos, de aguas residuales o de petróleo o zonas de carga de mercancías peligrosas), protección contra la corrosión (superficies de carga de buques de carga, camiones, camionetas y vagones de ferrocarril) o la llamada "contención primaria" (pozos de aguas residuales, plantas de depuración de aguas residuales). Los elastómeros de pulverización de poliurea son productos de reacción de un isocianato al menos difuncional con una amina primaria o secundaria al menos difuncional. Como aminas se emplean a este respecto habitualmente polieteraminas de alto peso molecular y prolongadores de cadena amínicos de bajo peso molecular. El componente de amina, a menudo denominado en la técnica componente R, habitualmente es una mezcla de polieteraminas alifáticas primarias y, por norma, prolongadores de cadena amínicos aromáticos. El constituyente principal del componente de amina de una formulación de poliurea es una mezcla de polieteraminas,

es decir, de óxidos de polietileno o de polipropileno difuncionales o de funcionalidad superior terminados en amina con pesos moleculares entre 200 y 5000 g/mol. Las aminas alifáticas reaccionan más rápido que los componentes aromáticos de los prolongadores de cadena y sirven sobre todo para estructurar la fase blanda de los elastómeros de pulverización de poliurea. El prolongador de cadena usado habitualmente en la formulación de poliurea es dietilentoluenodiamina (DETD). Como un componente menos reactivo en comparación con las aminas alifáticas, la DETDA determina el comportamiento de curado del sistema. Para sintetizar poliureas fotoestables se emplean también prolongadores de cadena alifáticos. Los prolongadores de cadena en su mayoría aromáticos se incorporan sobre todo en la fase dura de los elastómeros de pulverización de poliurea. Los elastómeros de pulverización de poliurea, como se indicó, la mayoría de las veces se emplean como recubrimientos. Para este fin, sus componentes de partida líquidos, denominados habitualmente sistema o formulación, se mezclan a alta presión, se pulverizan

- sobre la superficie que se va a revestir y se curan allí. El tiempo de reacción habitualmente asciende a este respecto a solo unos pocos segundos. Para lograr propiedades óptimas de procesamiento y de producto es deseable mantener la viscosidad de los componentes de partida líquidos lo más baja posible o igualar sustancialmente las viscosidades de componente de isocianato y de amina. Solo de esta manera se puede asegurar una miscibilidad suficiente de los componentes extremadamente reactivos. Los errores en la mezcla conducen a una calidad superficial reducida. Los sistemas de baja viscosidad son más fáciles de procesar, es decir, pueden procesarse a presiones y temperaturas más bajas. Además, la reacción no debería ser demasiado rápida para asegurar una distribución óptima de los componentes de partida reactivos antes de su curado completo sobre la superficie que se va a recubrir.
- 5
- 10 Para la preparación de elastómeros de colada, las mezclas mencionadas de isocianatos se hacen reaccionar con prolongadores de cadena.
- En una forma de realización particularmente preferida en la preparación de elastómeros de colada de PUR según el procedimiento mencionado, las mezclas de isocianatos se desgasifican primero aplicando una presión reducida a temperatura ambiente o a temperatura elevada y luego, normalmente a temperatura elevada, se agitan con un prolongador de cadena. En el procedimiento, la mezcla de isocianatos se calienta preferiblemente a una temperatura de 40 °C a 110 °C y se desgasifica con agitación al vacío. A continuación se agrega el prolongador de cadena y/o el reticulante, calentándose el mismo dado el caso a temperaturas de típicamente al menos 5 °C por encima de su punto de fusión. La mezcla de reacción se vierte abiertamente al aire libre y/o se coloca en moldes abiertos o cerrados.
- 15
- 20 Como prolongadores de cadena se prefieren prolongadores de cadena amínicos aromáticos, tales como por ejemplo dietiltoluenodiamina (DETDA), 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilmetano (MBOCA), 3,5-diamino-4-cloroisobutilbenzoato, 4-metil-2,6-bis(metiltio)-1,3-diaminobenceno (Ethacure 300), di-p-aminobenzoato de trimetilenglicol (Polacure 740M) y 4,4'-diamino-2,2'-dicloro-5,5'-dietildifenilmetano (MCDEA). Son particularmente preferentes MBOCA y 3,5-diamino-4-cloroisobutilbenzoato. También se pueden emplear o usar conjuntamente prolongadores de
- 25
- cadena amínicos alifáticos. El uso de aminas es posible ya que las mezclas mencionadas de isocianatos poseen una reactividad claramente menor en comparación con los prepolímeros conocidos. Solo esto permite la reacción incluso con aminas altamente reactivas. Esto no es posible con los prepolímeros conocidos o las mezclas de isocianatos basadas en MDI, que, por lo tanto, normalmente se hacen reaccionar con dioles, tales como dietilenglicol o 1,4-butanodiol.
- 30
- En la preparación de productos de poliadición de poliisocianato se pueden usar preferiblemente como compuestos reactivos con NCO polioles con números de OH en un intervalo de 10 a 400, preferiblemente de 27 a 150, de forma particularmente preferible de 27 a 120 mg KOH/g y una funcionalidad media de 1,8 a 2,4. Como polioles se pueden usar polieter-, poliester-, policarbonato- y polieteresterpolioles.
- 35
- Los polieterpolioles se preparan mediante catálisis alcalina o mediante catálisis con cianuro doble de metal o dado el caso, con conducción por pasos de la reacción, mediante catálisis alcalina y catálisis con cianuro doble de metal de una molécula de partida y epóxidos, preferiblemente óxido de etileno y/u óxido de propileno y presentan grupos hidroxilo terminales. Como iniciadores se consideran en este caso los compuestos con grupos hidroxilo y/o amino conocidos por el experto en la técnica, así como agua. La funcionalidad de los iniciadores asciende en este caso al menos a 2 y como máximo a 4. Por supuesto, se pueden usar también mezclas de varios iniciadores. Además, se
- 40
- pueden emplear también mezclas de varios polieterpolioles como polieterpolioles.
- Los poliesterpolioles se preparan de una manera en sí conocida mediante policondensación a partir de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con de 4 a 16 átomos de carbono, dado el caso a partir de sus anhídridos así como dado el caso a partir de sus ésteres de bajo peso molecular, incluyendo ésteres anulares, empleándose como componente de reacción predominantemente polioles de bajo peso molecular con de 2 a 12 átomos de
- 45
- carbono. La funcionalidad de los componentes estructurales de poliesterpolioles se encuentra en este caso preferiblemente en 2, pero puede ser también mayor de 2 en casos individuales, usándose los componentes con funcionalidades mayores de 2 solo en pequeñas cantidades, de modo que la funcionalidad media numérica calculada de los poliesterpolioles en el intervalo de 2 a 2,5, preferiblemente de 2 a 2,1. Como alternativa, los poliesterpolioles también se pueden preparar mediante polimerización con apertura de anillo, tal como en el caso de la ϵ -caprolactona.
- 50
- Los polieteresterpolioles se preparan mediante el uso concomitante de polieterpolioles en la síntesis de poliesterpolioles.
- Los policarbonatopolioles se obtienen de forma correspondiente al estado de la técnica a partir de derivados de ácido carbónico, por ejemplo, carbonato de dimetilo o difenilo o fosgeno y polioles mediante policondensación.
- 55
- La preparación de los productos de poliadición de poliisocianato también se puede llevar a cabo en presencia de otras cargas y/o coadyuvantes inorgánicos y/u orgánicos, en particular pigmentos, gránulos de caucho, gránulos reciclados, fibras, piedras de cuarzo, fibras de madera y/o arena.

Los productos de poliadición de poliisocianato mencionados se usan como revestimiento, aglutinante, pavimento, promotor de la adhesión, adhesivo, masilla, revestimiento de paredes.

Los productos de poliadición de poliisocianato mencionados se usan para la producción de rodillos, ruedas, cilindros, resinas, piezas conformadas, tamices, rascatubos y amortiguador de choque.

- 5 Los productos de poliadición de poliisocianato mencionados se usan en la industria del automóvil, en el sector del ocio, en el ámbito deportivo, en la construcción de máquinas y de instalaciones, en la industria eléctrica y electrónica, en la construcción de ferrocarriles así como en la minería.

Un uso particularmente interesante de las mezclas mencionadas de isocianatos es la preparación de masas de revestimiento de un componente y de dos componentes. Aquí, según la invención, las mezclas de isocianatos se mezclan en cantidades del 6-25 % con un granulado de caucho tal como por ejemplo SBR, EPDM, granulado reciclado con tamaño de grano de 0,5-50 mm y/o fibras con la longitud de 0,1-50 mm y/o áridos minerales con tamaño de grano de 1-20 mm y se procesan hasta dar una capa elástica para suelos deportivos. La mezcla de isocianatos también se puede mezclar en cantidades del 10-25 % con un granulado de caucho tal como por ejemplo SBR, EPDM, granulado reciclado con tamaño de grano de 0,5-50 mm y/o fibras, así como mezclas de los componentes mencionados anteriormente, y se procesan hasta dar lugares deportivos, recreativos y parques infantiles. También es habitual la combinación en cantidades del 10-15 % con arena de sílice, así como con piedras decorativas de cuarzo y el procesamiento hasta dar lugares de patinaje o senderos (para caminar). En cantidades del 10-40 %, una mezcla de isocianatos puede mezclarse con materiales fibrosos de madera y procesarse hasta dar senderos en parques temáticos de naturaleza. En cantidades del 8-20 % en una mezcla con un granulado de caucho se puede emplear para la producción de los denominados cilindros, a partir de los cuales se producen esterillas de caucho para deportes, ocio, parques infantiles y esterillas aislantes. El 15-25 % de mezcla de isocianato en una combinación con un granulado de caucho puede usarse para la producción de placas decorativas para el jardín y el área recreativa. La mezcla de isocianatos también se puede emplear en un sistema de dos componentes en los intervalos mencionados anteriormente, actuando la mezcla de isocianatos en este caso en cantidades del 25-50 % como un endurecedor. En una forma de realización, la mezcla de isocianatos se usa en los llamados recubrimientos envolventes de un componente y de dos componentes en cantidades del 7-18 % con granulado de caucho. El granulado de caucho revestido resultante se aplica según esta forma de realización como un material de espolvoreo en césped artificial.

Las mezclas mencionadas de isocianatos se pueden emplear también como adhesivos de un componente y de dos componentes para la adhesión de césped artificial, suelos de material textil y de madera, esterillas aislantes, esterillas de caucho y placas decorativas. Pueden emplearse también revestimientos de pulverización de un componente y de dos componentes a base de las mezclas de isocianatos sobre bases elásticas (por ejemplo, esterillas de granulado de caucho) o rígidas (por ejemplo, asfalto u hormigón), que contienen dado el caso el 5-80 % de cargas estructurales (tales como granulados de SBR, EPDM, TPE-S o recortes de PU). También pueden emplearse promotores de la adhesión de un componente y de dos componentes o imprimaciones a base de las mezclas de isocianatos sobre bases, tales como por ejemplo asfalto, bases unidas a cemento, madera o madera de fibras orientadas, de pavimentos deportivos, recreativos, para juegos de niños. Otra posibilidad de uso es en un sistema de dos componentes como revestimiento de nivelación sobre bases elásticas o rígidas, pudiendo realizarse la aplicación en una o más capas así como dado el caso con granulado de espolvoreo (en particular granulado de EPDM del tamaño de grano de 0,5-5 mm). Las mezclas mencionadas también se pueden usar como masillas de dos componentes para el cierre de poros de las bases.

Los sistemas mencionados de un componente son sistemas de curado por humedad. El proceso de curado puede llevarse a cabo en la instalación local ("in situ") sin la adición de agua (el curado se realiza por la humedad atmosférica) o en un proceso de fabricación industrial con adición específica de agua y dado el caso a presión.

- 45 La invención se explicará con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos de realización:

A continuación, todas las indicaciones de % son % en peso, a menos que se indique otra cosa.

Preparación de las mezclas de isocianatos:

50 Se dispuso una mezcla de isocianatos en un recipiente de reacción y se calentó con agitación a de 40 a 60 °C. Con agitación, se añadieron y se agitaron compuestos de poliol hasta que se hubiera conseguido aproximadamente el contenido teórico de NCO que era de esperar según la estequiometría seleccionada. A continuación se añadió dado el caso el catalizador. Después de la adición dado el caso de ácido como estabilizante, la mezcla de reacción se enfrió.

55 La siguiente Tabla 1 muestra las mezclas de isocianatos de los Ejemplos 1 a 5 preparadas según esta instrucción así como algunas propiedades de los poliuretanos de un componente curados con humedad atmosférica.

Tabla 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4 (Comparación)	Ejemplo 5 (Comparación)
4,4'-MDI	18,50 %	17,63 %	19,40 %	17,5%	26,9%
2,4'-MDI	17,90 %	16,77 %	15,90 %	7,5%	11,5%
2,2'-MDI	5,20 %	4,80 %	3,97 %		
MDI polimérico					4,0
TDI (80/20)				9,8	
Arco PPG 2000, polipropilenglicol con PM medio de 2000 y funcionalidad de 2	58,40 %	55,40 %	55,34 %	65,175	57,595
2,2-dimorfolin-dietiléter (catalizador de amina)				0,02	
cloruro de benzoilo, como estabilizante				0,005	0,005
Jeffsol PC, carbonato de propileno		5,4 %	5,4 %		
Contenido de NCO [% en peso]	10,63	10,27	10,3	10,3	10,3
Viscosidad a 21 °C [mPas]	4392	2380	2450	2899	5428
Tiempo de curado completo (21 °C, 46 % de humedad relativa, 0,6 mm de espesor de capa)	16 h 30 min (firme al agarre)	16 h (firme al agarre)	15 h 30 min (firme al agarre)	24 h (firme al agarre)	12 h (firme al agarre)
Reacción incipiente con humedad atmosférica	9 h 30 min	9 h	8 h 40 min	9 h	6,5 h
Estabilidad a hidrólisis (80 °C)	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy mala	Muy buena
Resistencia a la tracción [MPa] (según la norma DIN 53504)	20,35	21,64	24,01	10,36	17,33
Alargamiento a la rotura [%] (según la norma DIN 53504)	522	549	435	477	365

Comparado con el Ejemplo 5, los Ejemplos 1-3 se caracterizan por una reacción que comienza claramente más tarde (aproximadamente 40 % de mejora). Es particularmente ventajoso que el curado solo aumenta en este caso aproximadamente un 30 % y, por lo tanto, se encuentra aún dentro de un intervalo técnicamente razonable. Aunque en el Ejemplo 4 la reacción que comienza más tarde es comparable a la de los Ejemplos 1-3, es ventajoso el tiempo de curado completo más corto. Otra ventaja importante de los Ejemplos 1-3 es, además del hecho de que están libres de TDI, la estabilidad a hidrólisis significativamente mejorada y una mayor resistencia a la tracción con un alargamiento al mismo tiempo mayor.

Preparación de los prepolímeros de NCO:

10 Preparación del prepolímero de NCO A:

Se dispusieron 18,89 partes en peso de 2,4'-MDI a 50 °C. Después se añadieron con agitación 81,11 partes en peso de un poliéster precalentado a 50 °C (preparado a partir de ácido adípico y etilenglicol; número de OH 56). Después de 7 horas de tiempo de reacción a 80 °C, la reacción había finalizado. Se obtuvo un producto con los siguientes datos:

15 Contenido de NCO: 2,98 % en peso

Viscosidad (70 °C): 4800 mPas

Preparación del prepolímero de NCO B:

5 Se dispusieron 26,67 partes en peso de 2,4'-MDI a 50 °C. Después se añadieron con agitación 73,33 partes en peso de un poliéter precalentado a 50 °C (Terathane® 1000 de la empresa INVISTA; número de OH 112). Después de 2 horas de tiempo de reacción a 80 °C, la reacción había finalizado. Se obtuvo un producto con los siguientes datos:

Contenido de NCO: 2,75 % en peso

Viscosidad (70 °C): 5400 mPas

Isocianato C:

10 Mezcla de isocianatos compuesta de aproximadamente el 36,9 % de 2,2'-MDI, el 59,2 % de 2,4'-MDI y el 3,9 % de 4,4'-MDI

Preparación de las mezclas de isocianatos:

Los prepolímeros de NCO que se han mencionado anteriormente se mezclaron en cantidades según la Tabla 2 con isocianato C y se agitaron para la homogenización durante 1 hora a 80 °C. Se obtuvieron mezclas con los datos indicados en la Tabla 2.

15 **Tabla 2:**

Mezcla	Isocianato C	Prepolímero de NCO A	Prepolímero de NCO B	Contenido de NCO de la mezcla	Viscosidad de la mezcla
	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	mPas (70 °C)
M1	3,63	96,37		3,94	4700
M2	10,21	89,79		5,97	3150
M3	3,63		96,37	3,82	5500
M4	10,20		89,80	5,85	3800
M5	16,76		83,24	7,85	2700

En la Tabla 3 están indicadas las propiedades de los elastómeros de moldeo que se prepararon a partir de las mezclas M1 a M5 así como M6 y M7 con Baytec® XL 1604 (de Bayer MaterialScience AG; 3,5-diamino-4-cloroisobutilbenzoato).

Preparación de los elastómeros de moldeo:

20 100 partes en peso de la mezcla de isocianatos se desgasificaron a 90 °C con agitación lenta al vacío hasta que no hubiera burbujas. A continuación se agitó con Baytec® XL 1604, que estaba precalentado a 100 °C. La masa fundida homogénea se vertió en moldes precalentados a 110 °C y se mantuvo durante 24 horas a 110 °C. A continuación se midieron las propiedades mecánicas de los elastómeros de moldeo.

25 M6 es un prepolímero de NCO a base de 2,4'-MDI y Terathane® 1000 de la empresa INVISTA (número de OH: 112). Este prepolímero se puede adquirir en Bayer MaterialScience AG con el nombre Desmodur® VP.PU ME 40TF04 (contenido de NCO: 3,93 %).

M7 es un prepolímero de NCO a base de 2,4'-MDI y un poliadipato (preparado a partir de ácido adípico y etilenglicol; número de OH 56). Este prepolímero se puede adquirir en Bayer MaterialScience AG con el nombre Desmodur® VP.PU MS 40TF01 (contenido de NCO: 3,95 %).

30 **Tabla 3: Preparación de elastómeros de moldeo**

Ejemplo		6	7	8	9	10	11 (Comparación)	12 (Comparación)
Mezcla de isocianatos		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Cantidad de mezcla de isocianatos	[partes en peso]	100	100	100	100	100	100	100

ES 2 660 160 T3

Ejemplo		6	7	8	9	10	11 (Comparación)	12 (Comparación)
Cantidad de Baytec® XL1604	[partes en peso]	10,6	16	10,3	15,8	21,2	10	10
Tiempo de moldeo	[s]	330	135	495	240	115	480	210
Propiedades mecánicas								
Shore A (norma DIN 53505)		92	98	89	97	99	91	92
Shore D (norma DIN 53505)		34	47	33	45	56	34	35
Tensión (100 %) (norma DIN 53504)	[MPa]	7	9	7	10	13	8	7
Tensión (300 %) (norma DIN 53504)	[MPa]	13	17	13	20	28	11	12
Tensión de rotura (norma DIN 53504)	[MPa]	57	53	47	53	49	29	45
Alargamiento a la rotura (norma DIN 53504)	[%]	700	650	550	480	420	600	680
Graves (norma DIN 53515)	[kN/m]	79	100	42	66	91	60	79
Elasticidad de rebote (norma DIN 53512)	[%]	41	43	50	47	50	52	43
Abrasión (norma DIN 53516)	[mm ³]	38	49	25	25	40	46	70
Deformación permanente, 22 °C (norma DIN 53517)	[%]	18	28	16	25	36	26	22
Deformación permanente, 70 °C (norma DIN 53517)	[%]	35	52	32	47	66	44	44

5 Cuando se comparan los elastómeros del Ejemplo 8 y 11 (mismo contenido de NCO del componente de isocianato; mismo segmento blando (poliol)) se muestra que el elastómero mencionado del Ejemplo 8 presenta un tiempo de moldeo más largo y tiene en particular una deformación permanente claramente mejor, una mejor elasticidad, menos abrasión y una mejor tensión de rotura. Las propiedades mecánicas del elastómero mencionado son, por lo tanto, claramente mejores.

10 La comparación de los elastómeros del Ejemplo 6 y el Ejemplo Comparativo 12 (mismo contenido de NCO del componente de isocianato; mismo segmento blando (poliol)) muestra que el elastómero mencionado del Ejemplo 6 presenta un tiempo de moldeo claramente más largo, una mejor deformación permanente, menos abrasión y mejor tensión de rotura, de modo que el elastómero del Ejemplo 6 es claramente superior en sus propiedades mecánicas al elastómero del Ejemplo Comparativo 12.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una mezcla de isocianatos con un contenido de NCO del 2 al 22 % en peso, caracterizado por que contiene
- (a) prepolímeros de NCO con un contenido de NCO del 1,5 al 18 % en peso y
- 5 (b) 2,2'-diisocianatodifenilmetano monomérico (MDI) en una cantidad del 1 al 40 % en peso, con respecto a la mezcla de isocianatos,
- para la producción de una capa elástica para un suelo deportivo mediante mezcla de la mezcla de isocianatos en cantidades del 6 - 25 % con:
- 10 - un granulado de caucho tal como por ejemplo SBR, EPDM, granulado reciclado con tamaño de grano 0,5 - 50 mm y/o
- fibras con una longitud de 0,1 - 50 mm y/o
- áridos minerales con tamaño de grano 1 - 20 mm.
2. Uso de la mezcla de isocianatos según la reivindicación 1, siendo el suelo deportivo un césped artificial, aplicándose la mezcla de poliisocianatos en cantidades del 7 -18 % en forma de un recubrimiento envolvente de un
- 15 componente y/o de dos componentes sobre granulado de caucho, realizándose la producción de la capa elástica espolvoreando el granulado de caucho revestido resultante en el césped artificial.
3. Uso de la mezcla de isocianatos según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la cantidad del 2,2'-MDI monomérico asciende a del 2 al 25 % en peso, en particular del 2 al 18 % en peso, preferentemente del 3 al 15 % en peso.
- 20 4. Uso de la mezcla de isocianatos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que contiene catalizadores, activadores, estabilizantes, mejoradores de la reología, agentes de protección UV, agentes de protección frente a hidrólisis, emulsionantes, colorantes, pigmentos de color y/o cargas.
5. Uso de la mezcla de isocianatos según una de las reivindicaciones precedentes, haciéndose reaccionar para la preparación de la mezcla de isocianatos:
- 25 A) un poliisocianato orgánico con un compuesto reactivo con NCO en defecto y
- B) añadiéndose al prepolímero de NCO formado en A) una mezcla del 20 al 70 % en peso de 2,2'-diisocianatodifenilmetano (MDI), del 30 al 80 % en peso de 2,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI) y de 0 al 10 % en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI).
- 30 6. Uso de la mezcla de isocianatos según una de las reivindicaciones precedentes, haciéndose reaccionar para la preparación de la mezcla de isocianatos:
- A) una combinación de una mezcla del 20 al 70 % en peso de 2,2'-MDI, del 30 al 80 % en peso de 2,4'-MDI y de 0 al 10 % en peso de 4,4'-MDI y
- 35 dado el caso otros poliisocianatos del grupo compuesto por 4,4'-difenilmetanodiisocianato (4,4'-MDI), 2,4'-MDI 2,2'-MDI, MDI polimérico y mezclas de los mismos, MDI modificado, toluidendiisocianato (TDI), hexametilendiisocianato (HDI), isoforonandiisocianato (IPDI), H12-MDI (MDI hidrogenado) y combinaciones de los mismos con
- B) un componente reactivo con NCO.