

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 376**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08L 75/02 (2006.01)
C09D 175/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2013 PCT/EP2013/065760**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2014 WO14023583**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2013 E 13745614 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2880069**

54 Título: **Elastómeros de poliurea con elevada estabilidad frente a las sustancias químicas**

30 Prioridad:

06.08.2012 EP 12179380

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein , DE**

72 Inventor/es:

**OTERO MARTINEZ, IRAN;
PETROVIC, DEJAN y
TOMOVIC, ZELJKO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 732 376 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

Elastómeros de poliurea con elevada estabilidad frente a las sustancias químicas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de superficies con un elastómero de poliurea, en el cual se mezclan (a) poliisocianatos con (b) poliaminas, obtenibles mediante aminación catalítica de polialcoholes, (c) dado el caso agentes de amina de alargamiento de cadena que contienen grupos amina primarios o secundarios, (d) dado el caso polioles y (e) dado el caso sustancias auxiliares y aditivos, para dar una mezcla de reacción, y la mezcla de reacción es aplicada sobre la superficie que va a ser recubierta y es curada, en la cual por lo menos uno de los componentes (a) a (d) contiene dispersas partículas de material de relleno.

10 Los elastómeros de poliurea se distinguen en particular por su elevada capacidad de estabilidad contra la influencia del ambiente, su elevada resistencia a las sustancias químicas y su rápido curado, de frecuentemente sólo pocos segundos. Por ello, frecuentemente los elastómeros de poliurea son usados como agentes de recubrimiento en ámbitos de fuerte carga, para la protección de superficies. Sus propiedades elastoméricas protegen la base ante la tensión mecánica, mientras su elevada estabilidad frente a las sustancias químicas protege el material subyacente ante ataques químicos. Por ello son ámbitos típicos de aplicación de elastómeros de poliurea, en particular
15 elastómeros de atomización de poliurea, los recubrimientos, en particular para reparación de hormigón y protección contra el agua (recubrimientos para techos, recubrimientos para parqueaderos, reparaciones de puentes y de túneles), denominada "contención secundaria" (coberturas para cisternas colectoras de sustancias químicas, agua residual o aceite o zonas de carga de sustancias peligrosas), protección contra la corrosión (superficies de carga de barcos de carga, camiones, furgones y vagones de ferrocarril) o la denominada "contención primaria" (pozos para
20 aguas residuales, plantas de depuración). En particular en ambiente fuertemente ácido, puede mejorarse ampliamente la estabilidad frente a las sustancias químicas. Esto puede lograrse por ejemplo mediante el uso de poliureas, cuyos materiales de partida fueron modificados con hidrocarburos.

25 De este modo, el documento US 2008/0097068 describe el uso de caprolactonas para la preparación de elastómeros de poliurea, para alcanzar una elevada estabilidad frente a las sustancias químicas. Al respecto, sin embargo las propiedades mecánicas de los elastómeros de poliurea obtenidos, son de nivel relativamente bajo.

Además, por ejemplo el documento US 2011/0098417 describe el uso de polibutadienodiolos como componentes de polímero en el componente de poliamina, como también en el componente de isocianato. Esto conduce a una elevada estabilidad de los elastómeros de poliurea frente a diferentes ácidos, bases y solventes orgánicos. Los polibutadienodiolos son sin embargo costosos y se producen sólo difícilmente. Además, el uso de los
30 polibutadienodiolos aumenta la viscosidad en poliamina o componente de poliisocianato, por lo cual los componentes para la fabricación de las poliureas se procesan sólo difícilmente. Finalmente, deben mejorarse aun las propiedades mecánicas de los elastómeros de poliurea obtenidos.

El documento WO 2010/039986 describe poliisobutenos con grupo funcional amino, que son usados como parte del componente de poliamina para la fabricación de los elastómeros de poliurea, para alcanzar una elevada estabilidad
35 frente a las sustancias químicas. También los poliisobutenos con grupo funcional amino son costosos y se producen sólo difícilmente. Además, el uso de poliisobutenos con grupo funcional amino, eleva también la viscosidad en el componente de poliamina, por lo cual los componentes para la fabricación de las poliureas son procesados sólo difícilmente. Finalmente, también aquí deben mejorarse aun las propiedades mecánicas de los elastómeros de poliurea obtenidos.

40 A partir del documento EP 1112838 se conocen elastómeros compactos de poliuretano, que fueron obtenidos partiendo de polioles poliméricos. No se estudió la influencia de los polioles poliméricos sobre la estabilidad frente a las sustancias químicas de estos elastómeros de poliuretano, en particular ante la base de que los elastómeros de poliurea exhiben en principio una mayor estabilidad frente a las sustancias químicas, comparados con los elastómeros de poliuretano.

45 El documento EP 84841 describe espumas de poliurea y elastómeros de poliurea, partiendo de poliaminas con grupos amino aromáticos terminales, que contienen los polímeros a base de monómero polimerizados por radicales. De acuerdo con el documento EP 84841 los grupos amina unidos de modo aromático son esenciales para que pueda obtenerse un elastómero adecuado de poliurea. El ejemplo 9 de comparación muestra el ensayo para obtener un elastómero de poliurea, partiendo de una polieteramina alifática y un isocianato a base de tolueno.
50 Al respecto, se obtiene un producto pegajoso, de tipo cera y con ello de menos valor.

El documento EP 528432 describe resinas de poliurea para procedimientos RIM, las partículas de sólidos obtenibles mediante polimerización in-situ por radicales de por lo menos dos monómeros con insaturación etilénica, en los que por lo menos uno de los monómeros con insaturación etilénica es un monómero de acrilato monofuncional, cuyo homopolímero exhibe una temperatura vítrea inferior a -20 °C, se citan ésteres de ácido
55 acrílico. Esto conduce a elastómeros de poliurea con resistencia mejorada al impacto a bajas temperaturas. Es una

desventaja que los ésteres de ácido acrílico sean susceptibles a la hidrólisis y por ello son desventajosos para una elevada estabilidad frente a las sustancias químicas.

Por ello, fue objetivo de la presente invención suministrar un procedimiento para la fabricación de elastómeros de poliurea, que pueda ser ejecutado de manera simple y conveniente en costos, en el que los elastómeros de poliurea obtenidos exhiben una elevada estabilidad frente a las sustancias químicas y buenas propiedades mecánicas.

Al respecto, se encontró de manera sorprendente, que el uso de partículas de relleno dispersas en un componente líquido de uso para la fabricación de elastómeros de poliurea, por ejemplo en los componentes reactivos frente a los isocianatos, en particular de polioles poliméricos o poliaminas poliméricas, puede mejorar la estabilidad frente a las sustancias químicas de elastómeros de poliuretano y elastómeros de poliurea.

En particular, el presente objetivo se soluciona mediante un procedimiento para el recubrimiento de superficies con un elastómero de poliurea, en el cual se mezclan (a) poliisocianatos con (b) poliaminas obtenibles mediante aminación catalítica de polialcoholes, (c) dado el caso agente de amina de alargamiento de cadena que contiene grupos amina primarios o secundarios, (d) dado el caso polioles y (e) dado el caso sustancias auxiliares y aditivos, hasta dar una mezcla de reacción y la mezcla de reacción es aplicada sobre la superficie que va a ser recubierta y es curada, en la que por lo menos uno de los componentes (a) a (d) contiene partículas de material de relleno dispersas. Así mismo, el objetivo de acuerdo con la invención es solucionado mediante elastómeros de poliurea, que son obtenidos mediante este procedimiento.

Los elastómeros de poliurea son productos de reacción de un isocianato por lo menos difuncional con una amina primaria o secundaria por lo menos difuncional. Los elastómeros de poliurea son usualmente poliureas compactas. Al respecto, compacta significa que la densidad de los elastómeros de poliurea es usualmente 800 a 1500 g/L, preferiblemente 850 a 1300 g/L y en particular 900 a 1200 g/L. Al respecto, los elastómeros de poliurea de acuerdo con la invención muestran propiedades elastoméricas, es decir exhiben una resistencia a la ruptura de acuerdo con DIN 53504 de por lo menos 10 MPa, preferiblemente por lo menos 12 MPa y en particular por lo menos 15 MPa y una elongación de ruptura de acuerdo con DIN 53504 de por lo menos 100 % preferiblemente 150 a 1000 % y en particular 200 a 800 %. Al respecto, después de la fabricación y antes de la medición, se almacenan los cuerpos de muestra por lo menos 24 horas a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire.

Como poliisocianatos (a) pueden usarse cualesquier poliisocianatos conocidos para la fabricación de elastómeros de poliurea, que contienen 2,4' difenilmetanodiisocianato y/o 4,4'- difenilmetanodiisocianato, también denominados como 2,4-MDI y 4,4'-MDI. Estos son usados comúnmente en forma de prepolímeros. Para ello reaccionan isocianatos (a1) en exceso con polioles (a2) y/o agentes (a3) de alargamiento de cadena hasta prepolímeros terminados en isocianato. Preferiblemente como isocianatos (a1) se usan 2,4' difenilmetanodiisocianato y/o 4,4'- difenilmetanodiisocianato. De modo particular preferiblemente los isocianatos (a1) comprenden 2,4' difenilmetanodiisocianato y 4,4'- difenilmetanodiisocianato. Además pueden usarse otros isocianatos corrientes, preferiblemente diisocianatos aromáticos, en particular toluilendiisocianato, difenilmetanodiisocianato monomérico, como 2,2' MDI u homólogos polinucleares del difenilmetanodiisocianato, el MDI polimérico, así como mezclas de estos diisocianatos. El difenilmetanodiisocianato puede ser usado también como mezcla con sus derivados. Al respecto, el difenilmetanodiisocianato puede contener de modo particular preferiblemente hasta 10 % en peso, de modo más particular preferiblemente hasta 5 % en peso de difenilmetanodiisocianato modificado con carbodiimida, con uretdiona, con alofanato o con uretonimina, en particular difenilmetanodiisocianato modificado con carbodiimida. Preferiblemente, aparte de 2,4' MDI y 4,4'-MDI se usan sólo isocianatos difuncionales. Preferiblemente la fracción de 2,4' MDI y 4,4'-MDI en los isocianatos (a1) es mayor a 60 % en peso, de modo particular preferiblemente mayor a 80 % en peso y en particular mayor a 98 % en peso. Al respecto, la relación en peso de 2,4' MDI a 4,4'-MDI es preferiblemente 10 a 90 hasta 90 a 10, de modo particular preferiblemente 30 a 70 hasta 70 a 30 y en particular 40 a 60 hasta 60 a 40.

Como poliol (a2) se usan comúnmente polioles conocidos en la química de los poliuretanos. Los polioles (a2) tienen un promedio aritmético de peso molecular mayor a 400 g/mol, preferiblemente mayor a 550 g/mol, y pueden ser por ejemplo polieteroles, poliesteroles o policarbonatoles, en los que el promedio de funcionalidad de los polioles es preferiblemente menor a 3 a 1,7, de modo particular preferiblemente menor a 2,5 a 1,9 y en particular menor a 2,1 a 1,9.

Los polieteroles son preparados de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y con adición de por lo menos una molécula de iniciador, que contiene unidos 2 a 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a los grupos isocianato, o mediante polimerización catiónica con ácidos Lewis, como pentacloruro de antimonio o eterato de fluoruro de boro de uno o varios óxidos de alquileno con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileno. Son óxidos de alquileno adecuados por ejemplo tetrahidrofurano, 1,3-óxido de propileno, 1,2- o 2,3-óxido de butileno y preferiblemente óxido de etileno y 1,2-óxido de propileno. Además, como catalizadores pueden usarse también compuestos de cianuro de varios metales, los denominados catalizadores DMC. Los óxidos de alquileno pueden ser usados individualmente,

de modo alterno consecutivamente o como mezclas. Preferiblemente se usan mezclas de 1,2-óxido de propileno y óxido de etileno, en las que se usa el óxido de etileno en cantidades de 10 a 50 % como bloque terminal de óxido de etileno ("tapón de EO"), de modo que los polioles que surgen exhiben hasta más de 70 % de grupos terminales OH primarios.

- 5 Como moléculas iniciadoras entran en consideración agua o alcoholes di- y trivalentes, como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina o trimetilolpropano, preferiblemente etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y 1,4-butanodiol.

10 Los polieterpolioles, preferiblemente polioxiopropileno-polioxi-etileno-polioles, poseen un promedio de funcionalidad de 1,7 a 3, de modo particular preferiblemente de 1,8 a 2,5 y en particular de 1,9 a 2,1 y pesos moleculares de preferiblemente 1.000 a 12.000 g/mol, de modo particular preferiblemente de 1.400 a 8.000 g/mol y en particular de 1.700 a 6.000 g/mol. Preferiblemente como polieterpolioles se usan aquellos que fueron preparados mediante catálisis de DMC partiendo de un iniciador difuncional. Como polieterpoliol se usa de modo particular preferiblemente politetrahidrofurano. Al respecto, la funcionalidad es comúnmente de 1,8 a 3, preferiblemente de 1,9 a 2,2 y de modo particular preferiblemente 1,95 a 2,1 y el promedio aritmético de peso molecular es comúnmente 500 a 5000 g/mol, preferiblemente 750 a 4000 g/mol, de modo particular preferiblemente 800 a 2500 g/mol y en particular de 1500 a 2200 g/mol.

15 Los poliesterpolioles pueden ser preparados por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos entran en consideración por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Al respecto, los ácidos dicarboxílicos pueden ser usados tanto individualmente como también en mezcla mutua. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes derivados de ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo ésteres de ácidos dicarboxílicos con 25 alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Preferiblemente se usan mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácidos succínico, glutárico y adípico en relaciones de cantidad de por ejemplo 20 a 35:35 a 50:20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Son ejemplos de alcoholes di- y polivalentes, en particular dioles: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. Preferiblemente se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Pueden usarse además poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo - 30 caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido hidroxycaproico.

35 Para la preparación de los poliesterpolioles puede realizarse policondensación de los ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferiblemente alifáticos y/o sus derivados, con alcoholes polivalentes, en ausencia de catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, convenientemente en 1 atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, entre otros, en el estado fundido a temperaturas de 150 a 250°C, preferiblemente 180 a 220°C, dado el caso bajo presión reducida, hasta el número de ácido deseado, el cual es preferiblemente menor a 10, de modo particular preferiblemente menor a 2. De acuerdo con una forma preferida de realización, se realiza la policondensación de la mezcla de esterificación a las 40 temperaturas mencionadas anteriormente, hasta un número de ácido de 80 a 30, preferiblemente 40 a 30, bajo presión normal y a continuación bajo una presión menor a 500 mbar, preferiblemente 50 a 150 mbar. Como catalizadores de esterificación entran en consideración por ejemplo catalizadores de hierro, de cadmio, de cobalto, de plomo, de zinc, de antimonio, de magnesio, de titanio y de estaño, en forma de metales, óxidos metálicos o sales de metales. Sin embargo, la policondensación puede ser ejecutada también en fase líquida en presencia de 45 diluyentes y/o agentes de arrastre, como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para la separación por destilación del azeótropo del agua de condensación. Para la preparación de los poliesterpolioles se realiza la policondensación de los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o sus derivados con alcoholes polivalentes, de manera ventajosa en la relación molar de 1:1 a 1,8, preferiblemente 1:1,05 a 1,2.

50 Los poliesterpolioles obtenidos poseen preferiblemente una funcionalidad de 1,8 a 3, de modo particular preferiblemente de 1,9 a 2,5 y en particular de 1,95 a 2,1 y un peso molecular de 480 a 5000, preferiblemente 1000 a 4500 g/mol y en particular 1600 a 4500.

55 Como polioles (a2) pueden usarse por ejemplo polioles que tienen materiales de relleno. Estas dispersiones de poliol que tienen materiales de relleno son denominadas también como polioles poliméricos o polioles injertados. Tales dispersiones de poliol que tienen materiales de relleno son conocidas y su fabricación es descrita por ejemplo en "Mihail Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Ltd., 2005, ISBN: 185957-491-2).

5 Dado el caso pueden añadirse a la reacción hasta el prepolímero de poliisocianato aún agentes (a-3) de alargamiento de cadena. Como agentes (a-3) de alargamiento de cadena para el prepolímero son adecuados alcoholes di- o trivalentes, por ejemplo dipropilenglicol y/o tripropilenglicol, o los productos de adición de dipropilenglicol y/o tripropilenglicol con óxidos de alquileo, preferiblemente dipropilenglicol, preferiblemente no se añaden agentes (a3) de alargamiento de cadena.

De modo alternativo, los componentes (a2) y (a3) descritos pueden ser reemplazados total o parcialmente por los compuestos descritos en cada caso bajo poliaminas (b) o agentes (c) de amina de alargamiento de cadena.

10 Para la preparación del prepolímero de isocianato se mezclan isocianato (a1), poliol (a2) y dado el caso otros polioles, agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento. Al respecto, esto ocurre en una relación en la que el contenido de NCO del prepolímero es por lo menos 5 % en peso, preferiblemente por lo menos 7 % en peso y máximo 33 % en peso, de modo particular preferiblemente 10 a 30 % en peso, más preferiblemente 12 a 25 % en peso y en particular 14 a 20 % en peso. Preferiblemente se calienta la mezcla a temperaturas de 30 a 100 °C, de modo particular preferiblemente 50 a 90 °C y en particular aproximadamente 80 °C.

15 En otra forma preferida de realización, como poliisocianatos (a) se usan los poliisocianatos (a1) también directamente, sin reacción hasta dar el prepolímero.

20 Como poliamina (b) se usa por lo menos una, preferiblemente una mezcla de por lo menos dos polioxialquilen aminas, denominadas polieteraminas. Tales polioxialquilen aminas son preferiblemente óxidos de polialquileo difuncionales o con más funcionalidades, terminados en amina, por regla general óxidos de polioxietileno o de polioxipropileno, con promedios aritméticos de peso molecular de por lo menos 350 g/mol, por ejemplo entre 350 y 6000 g de mol⁻¹, preferiblemente de 380 a 5100 g de mol⁻¹, en las que el grupo amino está unido preferiblemente de modo alifático. También es posible el uso de politetrahidrofurano (PTHF) terminado en amina. Los grupos amino de las polieteraminas son preferiblemente grupos amino primarios. Puede usarse también una polieteramina única. Las polieteraminas (b) son en particular diaminas o triaminas. Tales compuestos son distribuidos por ejemplo por la compañía Huntsman bajo la denominación Jeffamine® o por la compañía BASF como polieteraminas bajo el nombre Baxxodur®.

25 Las poliaminas (b) son preparadas mediante aminación catalítica de los correspondientes polialcoholes. La preparación de los polieteralcoholes y poliesteralcoholes, que son aminados preferiblemente, fue divulgada ya anteriormente en la descripción del componente (a2). En particular reaccionan óxidos de polipropileno di- o trifuncionales, hasta las correspondientes di- o triaminas.

30 Como partículas de materiales de relleno entran en consideración todos los materiales de relleno con acción de refuerzo, con un promedio de diámetro a lo largo del eje más largo, de 0,001 a menos a 100 µm, preferiblemente 0,01 a 50 µm, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 10 µm y en particular 0,2 a 3 µm. Al respecto, la distribución de tamaño de partículas puede ser monomodal o bi- o multimodal. Preferiblemente, las partículas de material de relleno son esencialmente esféricas y preferiblemente el eje más largo de la partícula no es mayor al doble del eje más corto. Las partículas de material de relleno comprenden materiales de relleno orgánicos e inorgánicos, que preferiblemente son dispersables en las poliaminas (b). Las partículas inorgánicas pueden ser semióxidos metálicos, óxidos metálicos, por ejemplo óxidos de los siguientes metales: Zn, Al, Si, Fe, Ti, B, Zr y V, óxidos mixtos, carburos, nitruros, carbonatos, por ejemplo CaCO₃, hidróxidos, carbono, como grafito, grafeno, nanotubos, hollín y/o fibras, sales inorgánicas, pigmentos inorgánicos, resinas de silicona, siliconas y/o sílice, o mezclas de ellos, en las que éstas clases mencionadas de partículas pueden ser todas dado el caso modificadas en su superficie, como por ejemplo transformadas en hidrófobas o hidrofílicas. Para la transformación en hidrófobas puede usarse por ejemplo por lo menos un compuesto del grupo de los silanos, siloxanos, compuestos de amonio cuaternario, polímeros catiónicos y ácidos grasos y sus aniones.

35 Como partículas inorgánicas pueden usarse además diferentes materiales de silicato. Para ello pueden usarse materiales de silicato de diferente origen, como sol de sílice, en la que la sílice puede estar dispersa en agua, (mono-)alcohol o en un poliol, soles de sílice con funcionalidad superficial, silicatos en placas o ácido silícico pirógeno. Son ejemplos de materiales de silicato obtenibles comercialmente, utilizables de acuerdo con la invención Laponit®, Optigel®, Levasil® y Aerosil®.

40 Como materiales orgánicos de relleno pueden usarse por ejemplo partículas de polímero. Al respecto preferiblemente se usan polímeros termoplásticos. Estos materiales de relleno están presentes dispersos en la mezcla de reacción. Al respecto los materiales de relleno están presentes preferiblemente ya dispersos en uno o varios de los componentes (a) a (d), de modo particular preferiblemente en uno o varios de los componentes (b) a (d). En particular, las partículas de material de relleno están presentes dispersas en las poliaminas (b).

55 Por ejemplo, las partículas de relleno pueden ser incorporadas mediante dispersión, dado el caso con ayuda de un estabilizante, o mediante polimerización de monómeros, en uno o varios de los componentes (a) a (d). Si como

partículas de material de relleno se usan partículas de polímeros termoplásticos, estas pueden dispersarse también en forma de su producto fundido en uno de los componentes (a) a (d), por ejemplo en el componente de isocianato.

Si los materiales de relleno debieran dispersarse en los isocianatos, como polioles (a2) pueden usarse por ejemplo polioles que tienen materiales de relleno. Estas dispersiones de polioliol que tienen materiales de relleno son denominadas también polioles poliméricos o polioles injertados. Tales dispersiones de polioliol que tienen materiales de relleno son conocidas y su fabricación es descrita por ejemplo en "Mihail Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Ltd., 2005, ISBN: 185957-491-2).

Las dispersiones de partículas de polímero en poliaminas (b), también denominadas como poliaminas poliméricas o poliaminas injertadas, pueden ser preparadas mediante polimerización de los monómeros por radicales, dado el caso de uno o varios estabilizantes y dado el caso uno o varios macrómeros y dado el caso uno o varios moderadores, usando un iniciador por radicales, usualmente compuestos azo o de peróxido, solos o en mezclas con otros iniciadores, en una polieteramina o poliesteramina, como fase continua. La polieteramina o la poliesteramina, que representan la fase continua, son denominadas frecuentemente también como poliaminas vehículo. A modo de ejemplo de la preparación de poliaminas poliméricas se menciona aquí el documento US 4286074. En el marco de la invención, se prefiere de modo particular el uso de poliaminas poliméricas. Como poliaminas vehículo entran en consideración todas las poliaminas descritas bajo b).

Los monómeros con insaturación etilénica adecuados para la fabricación de la fracción de relleno de las poliaminas poliméricas son, aparte de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,7-octadieno, estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, fenilestireno, ciclohexilestireno, bencilestireno y derivados similares; los estirenos sustituidos como cianoestireno, nitroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, acetoxiestireno, metil-4-vinilbenzoato, fenoxiestireno, p-vinilfenilóxido y derivados similares y mezclas de ellos; acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilonitrilo, vinilmetilcetona, vinileticetona, vinilfenilacetona, viniletilsulfona, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, vinilimidazol, divinilsulfóxido, divinilsulfona, vinilsulfonato de sodio, metilvinilsulfonato, N-vinilpirrol, vinilfosfonato, y derivados similares; dimetilfumarato, dimetilmaleato, ácido maleico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido itacónico, monometilitaconato, alilalcohol, vinilpiridina y derivados similares y mezclas de ellos. Los monómeros con insaturación etilénica preferidos son estireno, acrilonitrilo, y mezclas de ellos.

En una forma de realización preferida como monómeros con insaturación etilénica se usan acrilonitrilo, estireno, en particular estireno y acrilonitrilo en la relación entre 1:3 a 3:1. Preferiblemente además a la polimerización se añade un macrómero. Dado el caso la polimerización es ejecutada además usando un moderador y usando un iniciador por radicales.

Los macrómeros son polieteraminas y/o polioles lineales o ramificados con pesos moleculares ≥ 1000 g/mol, que contienen por lo menos un grupo insaturado terminal, capaz de reaccionar de modo etilénico. El grupo con insaturación etilénica puede ser unido a una poliamina ya existente, mediante reacción de polieteraminas y/o polioles con ácidos carboxílicos como ácido acrílico, halogenuros de ácido carboxílico como cloruro de ácido acrílico, anhídridos de ácidos carboxílicos, como anhídrido maleico, ácido fumárico, derivados de acrilato y de metacrilato, epóxidos con insaturación etilénica como 1-vinil-ciclohexen-3,4-epóxido, monóxido de 1-butadieno, vinilglicidiléter, glicidilmetacrilato y alilglicidiléter así como derivados de isocianato, como 3-isopropenil-1,1-dimetilbencil-isocianato (TMI®), isocianato-etilmetacrilato. Otra ruta es la preparación de una poliamina mediante alcoxilación de óxido de propileno y óxido de etileno usando moléculas iniciadoras con grupos hidroxilo y una insaturación etilénica, en las que los grupos OH terminales son transformados en la amina mediante aminación catalítica. Al respecto, también es posible que todos los macrómeros o que una parte de los macrómeros exhiban funcionalidades OH en lugar de funcionalidades amina. Estas son obtenibles renunciando a la etapa de aminación o anexando un grupo con insaturación etilénica a un polioliol ya presente. Al respecto, la preparación del macrómero ocurre utilizando usualmente el compuesto insaturado en exceso molar, referido a la poliamina o polioliol.

Por ejemplo en el documento WO 2009/138379 se describen estabilizantes, que pueden ser usados opcionalmente para la preparación de dispersiones de partículas de polímero en poliaminas (b).

Puede impedirse la aglomeración de las partículas, mediante uso de macrómeros. Durante la polimerización por radicales, los macrómeros, en caso de estar presentes, son incorporados en la cadena de polímero. Mediante ello se forman copolímeros con bloques de poliéter y por ejemplo poli-acrilonitrilo-estireno, que en la interfaz de la fase continua y la fase dispersa actúan como mediadores de fase y suprimen la aglomeración de las partículas de polímero. La fracción de los macrómeros puede ser hasta más de 90 % en peso y es comúnmente 1 a 60 % en peso, preferiblemente 1 a 40 % en peso y de modo particular preferiblemente 1 a 15 % en peso, referida en cada caso al peso total de los monómeros usados para la preparación de la poliamina polimérica. También la reacción de injertar polioliol vehículo o polieteramina vehículo con monómeros que polimerizan por radicales, conduce a una estabilización de las partículas de material de relleno.

Para la preparación de poliaminas poliméricas se usan comúnmente moderadores, que se denominan también como agentes de transferencia de cadena. Los moderadores disminuyen, mediante transferencia de cadena del radical en crecimiento, el peso molecular de los copolímeros que se están formando, mediante lo cual se disminuye el entrecruzamiento entre las moléculas de polímero, lo cual influye en la viscosidad y la estabilidad de la dispersión así como la capacidad para filtración de las poliaminas poliméricas. La fracción de los moderadores es usualmente 0,5 a 25 % en peso, referida al peso total de los monómeros usados para la preparación de la poliaminas poliméricas. Los moderadores que son usados comúnmente para la preparación de poliaminas poliméricas, son alcoholes, como 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano, tolueno, mercaptanos, como etanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol, 1-dodecanotiol, tiofenol, 2-etilhexiltioglicolato, metiltioglicolato, ciclohexilmercaptano así como compuestos de enoléter, morfolina y α -(benzoiloxi)estireno. Preferiblemente se usa alquilmercaptano.

Para iniciar la polimerización por radicales se usan comúnmente compuestos de peróxido y/o compuestos azo, como dibenzoil-peróxido, lauroilperóxido, t-amilperoxi-2-etilhexanoato, di-t-butilperóxido, diisopropil peróxido carbonato, t-butil peroxi-2-etilhexanoato, t-butilperpivalato, t-butilperneo-decanoato, t-butilperbenzoato, t-butil percrotonato, t-butil perisobutirato, t-butilperoxi-1-metilpropanoato, t-butilperoxi-2-etilpentanoato, t-butilperoxioctanoato y di-t-butilperftalato, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN), 1,1'-azobis(1-ciclohexanecarbonitrilo). La cantidad de los iniciadores es comúnmente 0,1 a 6 % en peso, referida al peso total de los monómeros usados para la preparación de la poliamina polimérica.

Debido a la velocidad de reacción de los monómeros así como la semivida de los iniciadores, la polimerización por radicales para la preparación de poliaminas poliméricas, es ejecutada comúnmente a temperaturas de 70 a 150°C y una presión de hasta 20 bar. Las condiciones preferidas de reacción para la preparación de poliaminas poliméricas son temperaturas de 80 a 140°C a una presión desde presión atmosférica hasta 15 bar.

Las poliaminas poliméricas pueden ser preparadas en procedimientos continuos, usando recipientes con agitación con admisión y escape continuos, cascadas de recipientes de reacción, reactores de tubos y reactores de bucle con admisión y escape continuos, o en procedimientos discontinuos, por medio de un reactor de lote o un reactor de semilote.

La reacción para la preparación de las poliaminas poliméricas puede ser ejecutada también en presencia de un solvente inerte. Como solventes pueden usarse por ejemplo: benceno, tolueno, xileno, acetonitrilo, hexano, heptano, dioxano, etilacetato, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, etc. Se prefieren benceno, xileno y tolueno.

De modo alternativo, las partículas dispersas de relleno pueden ser obtenidas también en el denominado procedimiento de emulsificación en fundido. Este procedimiento es descrito en el documento WO2009/138379. Al respecto, se calienta un polímero termoplástico, dado el caso junto con estabilizante, y poliamina (b) a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero termoplástico, se homogeneiza, por ejemplo con ultrasonido, extrusor o una máquina de dispersión de corona dentada y se enfría a una temperatura por debajo del punto de fusión del polímero termoplástico. Al respecto, en principio pueden usarse todos los polímeros termoplásticos. Preferiblemente se usan los polímeros termoplásticos que pueden ser obtenidos mediante polimerización de los monómeros mencionados anteriormente. Dado el caso se añade además un emulsificante. Por ejemplo, pueden usarse los estabilizantes y emulsificantes que se describen en el documento WO 2009/138379.

En una forma preferida de realización, el polímero termoplástico para el uso en el procedimiento de emulsificación en fundido es elegido de entre el grupo consistente en poliestireno, poli-(estireno-co-acrilonitrilo), poliacrilonitrilo, poliacrilato, polimetacrilato, poliolefinas, como por ejemplo polipropileno, polietileno, poliisobutileno, polibutadieno, poliéster, poliamida, cloruro de polivinilo, polietilentereftalato, polivinilacetato, polietilenglicol, poliuretano, poliurea y mezclas de ellos, preferiblemente consistente en poli-(estireno-co-acrilonitrilo), poliacrilonitrilo y mezclas de ellos.

Preferiblemente para la preparación de la poliamina polimérica, como poliamina vehículo se usa una polieteramina difuncional con grupos amina predominantemente primarios y un promedio aritmético de peso molecular de por lo menos 350 g/mol, por ejemplo entre 350 y 6000 g/mol, preferiblemente de 380 a 5100 g/mol.

En otra forma preferida de realización de la invención, para la preparación de la poliamina polimérica, como poliamina vehículo se usa politetrahidrofurano (PTHF) aminado, usualmente con un promedio aritmético de peso molecular de 300 a 4000 g/mol, preferiblemente 750 a 3000 g/mol, preferiblemente 800 a 2500 g/mol, en particular de aproximadamente 2000 g/mol.

En una forma preferida de realización, la fracción de material de relleno contiene acrilonitrilo, estireno y opcionalmente macrómero, en la que la fracción de acrilonitrilo es de 10 a 75 % en peso y preferiblemente 25 a 40

% en peso, la fracción de estireno es de 30 a 90 % en peso, preferiblemente 55 a 75 % en peso y la fracción de macrómero es de 0 a 30 % en peso, preferiblemente 3 a 10 % en peso, referida al peso total de la fracción de material de relleno de la poliamina polimérica.

5 En una forma preferida de realización, la poliamina polimérica exhibe una fracción de relleno de 10 a 80 % en peso, de modo particular preferiblemente 25 a 60 y en particular 35 a 55 % en peso, referida al peso total de la poliamina polimérica.

10 Se calcula el contenido de material de relleno de poliaminas poliméricas a partir de la relación porcentual de los monómeros y los macrómeros usados, a las poliaminas vehículo usadas y se determina en la poliamina polimérica lista, usualmente por modo gravimétrico a partir de la relación porcentual de la masa de relleno a la masa total de la poliamina polimérica.

15 El contenido de material de relleno, referido al peso total de los componentes (a) a (e), es de por lo menos 0,5 % en peso. Preferiblemente el contenido de material de relleno es de 1 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 5 a 27 % en peso, más preferiblemente 7 a 25 % en peso y en particular 10 a 22 % en peso, referido en cada caso al peso total de los componentes a) a e). Al respecto, pueden usarse también mezclas de diferentes partículas de relleno.

20 Como agentes (c) de amina de alargamiento de cadena se usan diaminas aromáticas y alifáticas con un peso molecular de menor a 350 g/mol y preferiblemente 60 a 250 g/mol. El agente de alargamiento de cadena usado mayormente en elastómeros de poliurea es dietilentoluenodiamina (DETDA). Como componente no reactivo en comparación con aminas alifáticas, DETDA determina el comportamiento de curado del sistema. De modo correspondiente puede modularse el tiempo de gelificación, mediante agentes alternativos de alargamiento de cadena con reactividad reducida frente a los isocianatos. Para obtener elastómeros de atomización de poliurea estables a la luz, pueden usarse también agentes de alargamiento de cadena alifáticos. Además, pueden usarse los agentes de amina de alargamiento de cadena alternativos ya citados como 4,4'-metilenbis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA), 4,4'-metilenbis-(2,6-diisopropil)-anilina (MDIPA), 4,4'-metilenbis-(3-cloro, 2,6-dietil)-anilina (MCDEA), dimetiltilio-toluendiamina (DMTDA, Etacure® 300) o agentes de alargamiento de cadena que retardan la reacción, con funciones amina secundarias, como N,N'-di(sec-butil)-amino-bifenilmetano (DBMDA, Unilink® 4200) o N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina (Unilink® 4100).

30 Además, para la preparación de los elastómeros de poliurea de acuerdo con la invención, la mezcla de reacción puede contener también polioles (d). Estos comprenden todos y cada uno de los polioles descritos bajo (a2). Preferiblemente la cantidad de los polioles (d) en el peso total de las poliaminas (b) y de los polioles (d) es menor a 50 % en peso, de modo particular preferiblemente menor a 20 % en peso, más preferiblemente menor a 10 % en peso. En particular, no se usan polioles (d). Al respecto, los polioles (a2) no son considerados para el cálculo de la cantidad de los polioles (d).

35 Las sustancias auxiliares y aditivos comprenden catalizadores, sustancias con actividad de superficie, agentes ignífugos, agentes de refuerzo, promotores de adherencia, estabilizantes contra UV, antioxidantes, colorantes, pigmentos y protectores contra la hidrólisis así como sustancias con efecto fungistático y bacteriostático. Al respecto, la adición de aditivos a los componentes de amina está limitada por una viscosidad que permita el procesamiento. Son aditivos preferidos los pigmentos, promotores de adherencia, estabilizantes contra UV, antioxidantes y/o agentes de refuerzo. Estas sustancias son conocidas en la preparación de poliuretano y de poliurea.

40 Se entienden como agentes de refuerzo los agentes de refuerzo o agentes de carga orgánicos e inorgánicos, corrientes, de por sí conocidos, con un diámetro de partícula mayor a 100 µm. Al respecto, se entiende como diámetro de partícula, el eje más largo. En el caso de fibras de vidrio picadas, por ejemplo bajo "diámetro de partícula" se entendía la longitud de la fibra. En detalle, se mencionan por ejemplo: materiales inorgánicos de relleno, como minerales de silicato, por ejemplo silicatos en placas, como antigorita, bentonita, serpentina, hornablenda, anfíbole, crisotil y talco, óxidos metálicos, como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxido de zinc y óxidos de hierro, sales metálicas como tiza y barita, y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc así como vidrio, entre otros. Preferiblemente se usan caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio y fibras de vidrio. Como materiales orgánicos de relleno entran en consideración por ejemplo: hollín, melamina, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polimerizados injertados así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster, sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

50 Los agentes de refuerzo orgánicos e inorgánicos pueden ser usados individualmente o como mezcla y son añadidos a la mezcla de reacción de manera ventajosa en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente 1 a 40 % en peso, referidas al peso de los componentes (a) a (e).

- Para la preparación de los elastómeros de poliurea de acuerdo con la invención, se mezclan los componentes (a) a (e) preferiblemente a temperaturas de 10 a 90 °C, de modo particular preferiblemente 15 a 70 °C y en particular a 20 a 50 °C. Esta mezcla es aplicada entonces, preferiblemente como recubrimientos sobre un objeto y curada hasta dar el elastómero de poliurea. Para ello pueden mezclarse también los componentes (b) y, en caso de estar presentes, (c) a (e) hasta un componente de polioliol, el cual es mezclado entonces con el componente (a) de isocianato. Al respecto, las relaciones de mezcla son elegidas de modo que la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos (a) a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los componentes (b) y dado el caso (c) y (d), es 0,9 a 1,2:1, preferiblemente 1,0 a 1,15:1. Al respecto, una relación de 1:1 corresponde a un índice de isocianato de 100.
- El espesor del recubrimiento de elastómero de poliurea es al respecto preferiblemente 0,01 mm a 20 cm, preferiblemente 0,1 mm a 5 cm y de modo particular preferiblemente 0,5 mm a 10 mm.
- Otros componentes de formulación, no obligatoriamente necesarios, son por ejemplo - diluyentes, mayormente diluyentes de reactivos que, cuando se aplican, por regla general están incluidos en el componente de isocianato. Son ejemplos de los diluyentes de reactivos del componente de isocianato, los carbonatos de alquileo. Sin embargo, la adición de diluyentes de reactivos puede conducir a un deterioro de las propiedades mecánicas y de la estabilidad frente al envejecimiento del elastómero de atomización de poliurea.
- El componente b) puede además contener en particular mejoradores de abrasión. Como mejoradores de abrasión se usan preferiblemente alcoholes, en particular glicoles, modificados con silicona.
- El sistema es aplicado por regla general mediante atomización, en la que se mezclan los componentes en la cabeza de mezcla, bajo alta presión y a elevada temperatura, antes de su descarga desde la pistola de atomización y así se llevan a reacción. De modo alternativo, también pueden aplicarse los componentes individualmente sobre la superficie que va a ser recubierta, en el que la mezcla ocurre por mezcla espontánea de las gotas. El tiempo de reacción es al respecto usualmente de sólo pocos segundos. Al respecto, en el marco de la invención, para rendimientos de reacción menores a 90 %, referidos a los grupos isocianato, la mezcla de los componentes (a) a (e) es denominada como mezcla de reacción.
- La relación volumétrica en la cual se atomizan el poliisocianato y el componente de amina, es preferiblemente 1:1, pero puede ser también de 30:70 hasta 70:30 % en volumen, preferiblemente sin embargo hasta 1,1:1.
- Para el mejoramiento de la adhesión, la superficie atomizada puede, en particular cuando está húmeda, ser tratada previamente con una capa base. El mejorador de adhesión puede ser añadido, así mismo en particular para la adherencia sobre base húmeda, también al componente de isocianato o preferiblemente al componente de poliamina.
- Son ejemplos de capa base los siloxanos y siloxanos funcionalizados. En particular se mencionan epoxi- amino- o vinil-alcoxisilanos. Otros ejemplos de capas base disponibles comercialmente son titanatos como neopentil(dialil)oxitri(m-amino)fenil-titanato o zirconatos como neopentil(dialil)oxi tri(m-etilendiamino)etil-zirconato. Otras capas base posibles son sistemas 1K- o 2K de poliuretano, polivinilaminas, poliacrilatos o resinas de epóxido. Las capas base pueden estar dispersas, emulsificadas o disueltas, antes de la aplicación, en agua o en otros solventes.
- Al respecto, cualquier superficie puede estar atomizada. Preferiblemente, la superficie que va a ser atomizada es una superficie mineral, como por ejemplo concreto, o una superficie metálica, como por ejemplo acero.
- Otro objeto de la invención es un recubrimiento de elastómero de poliurea, obtenible de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con la invención.
- Preferiblemente se usa un elastómero de poliurea de acuerdo con la invención, para el recubrimiento de superficies que debieran ser protegidas contra carga mecánica y química, como por ejemplo pisos industriales, reparación de concreto y protección contra el agua, por ejemplo recubrimientos para techos y recubrimientos para parqueaderos así como reparaciones de puentes y de túneles, denominada "contención secundaria", como coberturas para cisternas colectoras de sustancias químicas, agua residual o tanques para aceite o zonas de carga de sustancias peligrosas, como protección contra la corrosión, por ejemplo para superficies de carga de barcos de carga, camiones, furgones y vagones de ferrocarril o la denominada "contención primaria", como pozos para aguas residuales, plantas de depuración o reactores, por ejemplo biorreactores. En particular los elastómeros de poliurea de acuerdo con la invención son usados para el recubrimiento de reactores, como biorreactores, de coberturas de cisternas para sustancias químicas, en particular sustancias químicas ácidas, o en contacto con agua residual, por ejemplo en plantas depuradoras o tubería para aguas residuales.

Los elastómeros de poliurea obtenidos son particularmente resistentes frente a las sustancias químicas. Esto se muestra en particular por muy buenas propiedades mecánicas después de almacenamiento en ácidos.

Otra ventaja de la presente invención es la facilidad de procesamiento de los componentes, en particular debido a la baja viscosidad de las poliaminas (b) que contienen partículas de relleno dispersas, respecto a las condiciones de salida para la preparación de poliureas conocidas, estables frente a las sustancias químicas. Los elastómeros de poliurea obtenidos de acuerdo con la invención exhiben además muy buenas propiedades mecánicas, como una elevada dureza de por lo menos 80 shore A, preferiblemente por lo menos 85 shore A y en particular por lo menos 40 shore D.

A continuación se explica la invención mediante los ejemplos.

10 Ejemplos

Las viscosidades fueron medidas de acuerdo con ASTM D7042; los números de OH fueron determinados de acuerdo con DIN 53240; los Números de Amina fueron determinados de acuerdo con DIN 13717.

Las distribuciones de tamaño de partícula fueron medidas con un Malvern Mastersizer. Los valores individuales significan:

15 D10: 10% del volumen total de la partícula tiene un diámetro, que es menor al valor indicado

D50: 50% del volumen total de la partícula tiene un diámetro, que es menor al valor indicado

D90: 90% del volumen total de la partícula tiene un diámetro, que es menor al valor indicado

Mastersizer (medición de la distribución del tamaño de partícula): Mastersizer 2000 (principio de la dispersión estática de luz); las muestras fueron diluidas con isopropanol la concentración necesaria para la medición.

20 Materiales de partida:

Polieteramina 1: polioxipropilendiamina alifática primaria terminada en amina, con un Número de Amina de 56,7 mg KOH/g.

Polieteramina 2: polioxipropilendiamina alifática primaria terminada en amina, con un Número de Amina de 249,5 mg KOH/g.

25 Agente de alargamiento de cadena: 80:20 % en peso - mezcla de 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina y 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina.

Isocianato: mezcla de isómeros 50:50 de 4,4'- y 2,4'-MDI.

Macrómero: polieterol hexafuncional con un número de hidroxilo de 18,4 mg KOH/g, transformado con TMI® (Meta).

TMI® (Meta) = isocianato alifático insaturado de la compañía Cytec Industries

30 DBTL: dibutil estaño dilaurato, TRIGON Chemie GmbH

Vazo® 64 = iniciador por radicales de la compañía DuPont

Ejemplo 1: preparación de la polieteramina polimérica

35 Se colocaron previamente 663,4 g de polieteramina 1 y 5,4 g de macrómero en un autoclave con agitación y se calentó a 125°C. A continuación se disolvieron 363,2 g de acrilonitrilo, 726,5 g de estireno, 11,4 g de dodecanotiol, 6,5 g de Vazo® 64 y 60 g de macrómero en 663,4 g de polieteramina 1, en un tiempo de 150 minutos se dosificaron a la mezcla de reacción. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos, se liberó el producto de monómero residual, mediante aplicación de un vacío a 7 mbar. Se obtuvo una polieteramina polimérica, que exhibía una viscosidad de 2832 mPas a 25 °C y Número de Amina de 29,8 mg de KOH/g. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,328 µm, D50 = 0,662 µm y D90 = 0,999 µm.

40 Preparación de elastómeros de poliurea

45 Como componente de isocianato para la preparación del elastómero de poliurea se preparó un prepolímero de isocianato a partir de isocianato (51,6 % en peso, referido al peso total del prepolímero de isocianato) y un polipropilenglicol difuncional (48,4 % en peso, referido al peso total del prepolímero de isocianato) con un número de OH de 56 mg KOH/g. Los prepolímeros de isocianato obtenidos tienen un contenido de NCO de 15,0 ± 0,1 % y una viscosidad a 25°C de 800 ± 100 mPas.

Las sustancias de partida de acuerdo con la tabla 1 fueron atomizadas en un equipo de atomización Isotherm PSM 3000 obtenible comercialmente, a una temperatura de 60 a 80°C y una presión de 150 a 180 bar sobre placas de teflón (60 cm * 60 cm) hasta dar un elastómero de poliurea con un espesor de capa de aproximadamente 20 mm.

5 Las reactividades de los sistemas de poliurea rellenos con estirenoacrilonitrilo (tiempos de gelificación y de ausencia de adherencia) son comparables con el sistema de referencia. Las propiedades mecánicas características de los elastómeros de poliurea obtenidos son así mismo compiladas en la tabla 1.

Tabla 1

Formulaciones	Referencia	Poliurea 1	Poliurea 2
Iso-prepolímero	110	93	84
Polieteramina 1	63.1	34.6	-
Polieteramina polimérica	-	34.6	72.8
Polieteramina 2	17	14.2	11.2
Agente de alargamiento de cadena	19.9	16.5	16.0
Índice	105	105	105
Fracción calculada de SAN	0 %	9 %	19 %
Viscosidad de componente de polioli a 25 °C [mPa.s]	230	850	1200
Propiedades mecánicas			
Dureza Shore A / D (DIN 53505)	90 / 41	91 / 43	95 / 48
Densidad [g/cm ³] (DIN 53479)	0.964	0.975	1.019
Resistencia a la ruptura [MPa] (DIN 53504)	21	19	21
Elongación de ruptura [%] (DIN 53504)	480	470	350
Resistencia al desgarre [N/mm] (DIN 53515)	56	49	54
Abrasión [mm ³] (DIN 53516)	224	184	162

10 Los elastómeros de poliurea 1 y 2 preparados de acuerdo con la invención muestran, con creciente cantidad de material de relleno, valores de abrasión claramente mejorados, en comparación con la referencia sin cantidad de material de relleno.

15 En las tablas 2, 3, 4 y 5 se compilan las estabilidades frente a los ácidos y a la oxidación de las placas atomizadas. Para ello, se almacenaron las muestras fabricadas, por el tiempo indicado a 23 °C en el ácido indicado en cada caso. Las poliureas rellenas con SAN muestran un claro mejoramiento de las estabilidades en ácido nítrico y ácido sulfúrico. El efecto fuertemente oxidante del ácido nítrico es atenuado con una cantidad creciente de partículas de estirenoacrilonitrilo. En la solución al 10% de ácido nítrico, para los ejemplos 1 y 2 no se observa tampoco después de varias semanas casi ninguna modificación exterior, mientras la del ejemplo de acuerdo con la referencia 1 toma color negro después de pocos días. También en ácido nítrico concentrado (68%), los ejemplos de acuerdo con la invención elastómero 1 de poliurea y elastómero 2 de poliurea muestran, en comparación con la referencia, clara
20 disminución de la degradación.

Tabla 2

HNO ₃ 10%	0 días		14 días		28 días		42 días	
	Res. a rupt. Mpa	Elong. de rupt. %	Res. a rupt. Mpa	Elong. de rupt. %	Res. a rupt. Mpa	Elong. de rupt. %	Res. a rupt. Mpa	Elong. de rupt. %
Referencia	22	480	6	350	Destruida		----	
Poliurea 1	20	470	8	350	8	350	No medible	
Poliurea 2	21	350	12	300	13	300	12	310

Tabla 3

HNO ₃ conc. 68%	2 horas	6 horas
Referencia	Marrón, parcialmente disuelto	Cuerpo de prueba disuelto
Poliurea 1	Fuertemente amarillento	Marrón, parcialmente disuelto
Poliurea 2	Claro	Ligeramente amarillento

Tabla 4

H ₂ SO ₄ 20%	0 días		14 días		28 días	
	Res. a rupt. Mpa	Elong. de rupt. %	Res. a rupt. Mpa	Elong. de rupt. %	Res. a rupt. Mpa	Elong. de rupt. %
Referencia	22	480	13	460	13	470
Poliurea 1	20	470	15	440	14	440
Poliurea 2	21	350	18	340	18	320

Tabla 5

HCl 10%	0 días		14 días		28 días	
	Res. a rupt. Mpa	Elong. de rupt. %	Res. a rupt. Mpa	Elong. de rupt. %	Res. a rupt. Mpa	Elong. de rupt. %
Referencia	22	480	13	390	11	360
Poliurea 1	20	470	15	470	15	410
Poliurea 2	21	350	17	360	17	310

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el recubrimiento de superficies con un elastómero de poliurea, en el cual se mezclan
- a) poliisocianatos, que contienen 4,4'-difenilmetanodiisocianato y / o 2,4' difenilmetanodiisocianato o sus prepolímeros con
- 5 b) poliaminas, obtenibles mediante aminación catalítica de polialcoholes,
- c) dado el caso agentes de amina de alargamiento de cadena, que contienen grupos amina primarios o secundarios,
- d) dado el caso polioles y
- e) dado el caso sustancias auxiliares y aditivos,
- 10 hasta dar una mezcla de reacción y se aplica la mezcla de reacción sobre la superficie que va a ser recubierta, y se cura, en el que por lo menos uno de los componentes (a) a (d) contiene partículas dispersas de material de relleno, obtenibles mediante polimerización de monómeros elegidos de entre el grupo consistente en estireno, acrilonitrilo, butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,7-octadieno, alpha-metilestireno, 2-metilestireno, 3-
- 15 metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, fenilestireno, ciclohexilestireno, bencilestireno, cianoestireno, nitroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, acetoxiestireno, metil-4-vinilbenzoato, fenoxiestireno, p-vinilfenióxido, acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilonitrilo, vinilmetilcetona, viniletilcetona, vinilfenicetona, viniletilsulfona, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, vinilimidazol, divinilsulfóxido, divinilsulfona, vinilsulfonato de sodio, metilvinilsulfonato, N-vinilpirrol, vinilfosfonato, dimetilfumarato, dimetilmaleato, ácido maleico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico,
- 20 monometilitaonato, alilalcohol, vinilpiridina y mezclas de dos o varios de estos monómeros.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianatos (a) se usan prepolímeros de poliisocianato.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque los elastómeros de poliurea tienen un contenido de partículas de relleno de 1 a 30 % en peso, referido al peso total de los elastómeros de poliurea.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la fracción de poliaminas, referida al peso total de poliaminas (b) y polioles (d), es por lo menos 75 % en peso.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la aplicación sobre la superficie que va a ser recubierta ocurre por atomización.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las superficies que van a ser recubiertas son elegidas de entre el grupo consistente en superficies minerales o superficies metálicas.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque las superficies que van a ser recubiertas son elegidas de entre el grupo consistente en pisos industriales, recubrimientos para parqueaderos, techos, puentes, túneles, coberturas de cisternas de recolección para sustancias químicas o agua residual, tanques para
- 35 aceite, zonas de carga de sustancias peligrosas, superficies de carga de camiones, furgones y vagones de ferrocarril, pozos para aguas residuales, plantas de depuración y reactores.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque las partículas de relleno de polímero termoplástico están dispersas en forma de su producto fundido en el componente de isocianato y/o la poliamina (b).
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las partículas de relleno son partículas de poliestirenoacrilonitrilo.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque las partículas de relleno exhiben grupos reactivos frente a los isocianatos.
- 45 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque las poliaminas (b) contienen poliaminas poliméricas.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque las poliaminas (b) contienen polieteraminas poliméricas.

13. Recubrimientos de elastómero de poliurea, obtenibles de acuerdo con un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 12.

5 14. Uso de un recubrimiento de elastómero de poliurea de acuerdo con la reivindicación 13, como recubrimiento en reactores, cisternas de recolección para sustancias químicas o en contacto con agua residual.