COMPOSICIÓN DE POLIURETANO CON BAJO CONTENIDO DE DIISOCIANATOS MONOMÉRICOS

Campo técnico

La invención se refiere a composiciones de poliuretano curables por humedad y a su uso como revestimientos, selladores y adhesivos elásticos.

Estado de la técnica

Las composiciones de poliuretano que se reticulan mediante la reacción de los grupos isocianato con humedad o agua y se curan para producir elastómeros se utilizan especialmente como revestimientos, selladores y adhesivos elásticos en la industria de la construcción y la fabricación, por ejemplo, para la unión de componentes en ensamblajes, para el relleno de juntas, como revestimiento de suelo o como sellador de techo. Debido a su buena adherencia y elasticidad, pueden humedecer y amortiguar suavemente las fuerzas que actúan sobre los sustratos, provocadas por ejemplo por vibraciones o variaciones de temperatura.

Tales composiciones de poliuretano contienen polímeros que contienen grupos isocianato como aglutinantes, que se preparan haciendo reaccionar polioles con diisocianatos monoméricos. Los polímeros así obtenidos, debido a reacciones de extensión de cadena, contienen un contenido de diisocianato monomérico residual, típicamente en el intervalo de 1 % a 3 % en peso. Los diisocianatos monoméricos son potencialmente dañinos para la salud. Las formulaciones que contienen diisocianatos monoméricos, en particular por encima de una concentración de 0,1 % en peso, deben tener símbolos de peligro y mensajes de advertencia en la etiqueta y en las hojas de datos, y en algunos países pueden estar sujetas a regulaciones con respecto a la venta y el uso.

Existen varios enfoques para polímeros que contienen grupos isocianato con un bajo contenido de diisocianato monomérico. Una vía es utilizar el diisocianato monomérico en deficiencia en la preparación del polímero. Sin embargo, esto da lugar a polímeros de cadena muy extendida que tienen una viscosidad muy alta que conducen a problemas con la estabilidad en almacenamiento y la procesabilidad de los productos.

Otra vía es hacer reaccionar parcialmente el polímero que contiene grupos isocianato con un compuesto funcional, por ejemplo, un mercaptosilano, aminosilano o hidroxialdimina. Los productos de reacción obtenidos, sin embargo, tienen diferentes características de

reticulación y una viscosidad muy elevada, y también tienen una estabilidad en almacenamiento y procesabilidad limitadas.

El documento EP 2,439,219 describe el uso de dióxido de silicio que tiene grupos amino superficiales para la reducción del contenido de diisocianato monomérico. Sin embargo, el dióxido de silicio específico es costoso y también conduce a viscosidades elevadas.

En términos de propiedades del producto, la vía más atractiva para polímeros que contienen grupos isocianato que tienen un bajo contenido de diisocianato monomérico es usar el diisocianato monomérico en exceso en la preparación del polímero y luego eliminar la mayor parte del diisocianato monomérico no convertido por medio de un método de separación adecuado, especialmente mediante destilación. Los polímeros de este proceso tienen una viscosidad comparativamente baja y un bajo contenido de diisocianato monomérico residual, y son de excelente idoneidad para la producción de composiciones de poliuretano que tienen un bajo nivel de monómeros que tienen buena estabilidad en almacenamiento y buenas propiedades de aplicación. Sin embargo, los polímeros preparados por esta vía también presentan desventajas en las composiciones, especialmente durante el curado. En comparación con los polímeros convencionales, normalmente se curan más lentamente con la humedad, lo que puede provocar un desarrollo retardado de la resistencia y una superficie que permanece pegajosa durante mucho tiempo. Este es el caso, en un grado especialmente marcado, de los polímeros a base de diisocianatos estéricamente impedidos y/o alifáticos, tales como diisocianato de tolileno o diisocianato de isoforona. Particularmente los polímeros a base de diisocianato de isoforona que tienen un nivel bajo de monómeros exhiben características de curado particularmente pobres en composiciones de poliuretano; incluso con grandes cantidades de catalizador, se curan solo gradualmente a temperatura ambiente, tienen una superficie muy pegajosa y no son muy estables, especialmente al calor, debido al alto contenido de catalizador. Pero tales polímeros que tienen un bajo nivel de monómeros, debido a su alta estabilidad a las influencias del clima, serían muy atractivos en revestimientos, selladores y adhesivos elásticos para aplicaciones exteriores expuestas, por ejemplo, en techos, fachadas de edificios de gran altura o en el sector marítimo, especialmente para la unión de cubiertas de barcos. Sin embargo, para ese propósito, deben curarse rápidamente y sin pegajosidad residual significativa y pueden contener pequeñas cantidades como máximo de catalizadores tóxicos que reducen la estabilidad del polímero curado. Además, los polímeros con un nivel bajo de monómeros a base de diisocianatos muy reactivos,

como en particular el diisocianato de difenilmetano, presentan debilidades en la estabilidad en almacenamiento.

El documento EP 1,746,117 describe un proceso para preparar prepolímeros que contienen grupos isocianato. En los ejemplos 1 y 3, se preparan prepolímeros de NCO con un bajo nivel de monómero a partir de la reacción de 4,4'-diisocianato de difenilmetano y dioles o trioles, con eliminación por destilación del exceso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y estos se comparan con los prepolímeros de NCO que se preparan sin eliminación por destilación del isocianato monomérico, para los cuales el 2,4'-diisocianato de difenilmetano en lugar del isómero 4,4' es más adecuado. Los prepolímeros descritos se pueden utilizar para la producción de selladores y adhesivos curables por humedad. No hay más detalles sobre cómo se formulan ventajosamente tales selladores o adhesivos.

El uso de aminas bloqueadas en composiciones de poliuretano curables por humedad basadas en polímeros convencionales que contienen grupos isocianato se conoce, por ejemplo, de los documentos US 7,625,993 o US 8,252,859. Allí se describen aminas bloqueadas inodoras que permiten un curado sin ampollas.

Compendio de la invención

Es un objeto de la presente invención mejorar el curado de polímeros que contienen grupos isocianato y que tienen un bajo contenido de diisocianato monomérico, especialmente aquellos basados en diisocianatos estéricamente impedidos y/o alifáticos, de modo que puedan usarse para la producción de composiciones de poliuretano curables por humedad de alta calidad.

Sorprendentemente, las aminas bloqueadas, cuyo uso para la supresión de la formación de ampollas en sistemas de poliuretano curable por humedad es conocido, permiten una mejora significativa del curado en polímeros que contienen grupos isocianato y que tienen un bajo nivel de monómeros, especialmente aquellos que incluyen grupos isocianato estéricamente impedidos y/o alifáticos derivados del diisocianato de isoforona en particular. El uso de aminas bloqueadas permite composiciones de poliuretano curables por humedad de alta calidad que tienen un contenido de diisocianato monomérico excepcionalmente bajo, que se curan rápidamente y sin una pegajosidad superficial residual significativa, sin necesidad de grandes cantidades de catalizadores que reducen la estabilidad térmica.

Además, las aminas bloqueadas en polímeros que contienen grupos isocianato y que tienen un bajo nivel de monómeros, especialmente aquellas que incluyen grupos isocianato aromáticos y/o estéricamente sin impedimentos tales como los derivados del 4,4'-diisocianato de difenilmetano en particular, permiten sorprendentemente una mejora significativa en la estabilidad en almacenamiento. Este efecto es particularmente sorprendente dado que el logro de una buena estabilidad en almacenamiento es típicamente el desafío en el caso del uso de aminas bloqueadas en composiciones de poliuretano curables por humedad de un componente, y además es difícil lograr una buena estabilidad en almacenamiento de composiciones que tienen un bajo contenido de diisocianato monomérico. No es evidente a partir de la técnica anterior que el uso de aminas bloqueadas en composiciones de un componente a base de 4,4'-diisocianato de difenilmetano permita una mejora significativa en la estabilidad en almacenamiento.

En el contexto de esta invención, se ha encontrado que, sorprendentemente, el uso de aminas bloqueadas puede remediar en gran medida las debilidades, especialmente en relación con la estabilidad en almacenamiento, curado impecable y estabilidad, que son provocadas por la ausencia sustancial de los diisocianatos monoméricos en poliuretanos que tienen un nivel bajo de monómeros que estén libres de obligaciones de etiquetado.

El uso de la invención da lugar a composiciones de poliuretano curables por humedad que pueden manipularse con seguridad sin precauciones especiales de seguridad y pueden venderse sin etiquetado de peligrosas debido a los diisocianatos monoméricos en muchos países. Tienen buena estabilidad en almacenamiento y, debido a la baja viscosidad del polímero que contiene grupos isocianato, excelente procesabilidad. Se curan rápido y confiablemente al contacto con la humedad. Después del curado, tienen alta elasticidad y extensibilidad, alta resistencia, baja pegajosidad residual, buenas propiedades de unión y alta estabilidad a las influencias del clima. Tales composiciones de poliuretano se pueden utilizar de forma especialmente ventajosa como revestimientos, selladores o adhesivos elásticos, especialmente también para aplicaciones exteriores particularmente expuestas en la construcción o en la industria, por ejemplo, en tejados, edificios de gran altura o barcos.

Otros aspectos de la invención son la materia de otras reivindicaciones independientes. Las modalidades particularmente preferidas de la invención son la materia de las reivindicaciones dependientes.

Formas de llevar a cabo la invención

La presente invención prevé el uso de una amina bloqueada como auxiliar de curado para polímeros que contienen grupos isocianato y que tienen un bajo contenido de diisocianato monomérico, obtenidos de la reacción de al menos un diisocianato monomérico con al menos un poliol en una relación NCO/OH de al menos 3/1, seguido de la eliminación de la mayoría de los diisocianatos monoméricos por medio de un método de separación adecuado, caracterizado porque el polímero que contiene grupos isocianato tiene un contenido de diisocianato monomérico de no más de 0,5 % en peso.

«Diisocianato monomérico» se refiere a un compuesto orgánico que tiene dos grupos isocianato separados por un radical hidrocarbilo divalente que tiene de 4 a 15 átomos de carbono.

«Peso molecular» se refiere a la masa molar (en g/mol) de una molécula o un residuo molecular. «Peso molecular promedio» se refiere al peso molecular promedio en número (M_n) de una mezcla polidispersa de moléculas oligoméricas o poliméricas o residuos moleculares. Se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) frente a poliestireno como estándar, especialmente con tetrahidrofurano como fase móvil, detector de índice de refracción y evaluación a partir de 200 g/mol.

«Contenido de NCO» se refiere al contenido de grupos isocianato en % en peso.

Un grupo isocianato «aromático» se refiere a uno unido directamente a un átomo de carbono aromático. Los isocianatos que tienen grupos isocianato exclusivamente aromáticos se denominan correspondientemente «isocianatos aromáticos».

Un grupo isocianato «alifático» se refiere a uno unido directamente a un átomo de carbono alifático o cicloalifático. Los isocianatos que tienen grupos isocianato exclusivamente alifáticos se denominan correspondientemente «isocianatos alifáticos».

Un «polímero de poliéteruretano» se refiere a un polímero que tiene grupos éter como unidades de repetición y que además contiene grupos uretano.

Un «grupo amino primario» se refiere a un grupo amino que está unido a un único radical orgánico y tiene dos átomos de hidrógeno; un «grupo amino secundario» se refiere a un grupo amino que está unido a dos radicales orgánicos que juntos también pueden ser parte de un anillo y tiene un átomo de hidrógeno y un «grupo amino terciario» se refiere a un grupo amino que está unido a tres radicales orgánicos, dos o tres de los cuales también pueden ser parte de uno o más anillos y no tiene ningún átomo de hidrógeno.

Se dice que una sustancia o composición es «estable en almacenamiento» o «almacenable» cuando se puede almacenar a temperatura ambiente en un recipiente adecuado por un período prolongado, típicamente durante al menos 3 meses hasta 6 meses o más, sin ningún cambio en sus propiedades de aplicación o uso hasta un grado de relevancia para su uso como resultado del almacenamiento.

«Temperatura ambiente» hace referencia a una temperatura de 23 ºC.

Una línea punteada en las fórmulas en cada caso representa la unión entre un sustituyente y el radical molecular correspondiente.

Todas las normas y estándares de la industria mencionadas en este documento se relacionan con las versiones válidas en la fecha de la primera presentación.

Los porcentajes en peso (% en peso), abreviados como % en peso, se refieren a proporciones en masa de un constituyente de una composición o una molécula, basadas en la composición total o la molécula global, a menos que se indique lo contrario. Los términos «masa» y «peso» se utilizan como sinónimos en el presente documento.

El polímero que contiene grupos isocianato según la reivindicación 1 también puede denominarse prepolímero de poliuretano.

El polímero que contiene grupos isocianato y que tiene un bajo contenido de diisocianato monomérico es preferiblemente líquido a temperatura ambiente.

El polímero que contiene grupos isocianato tiene preferiblemente un contenido de diisocianato monomérico de no más de 0,3 % en peso, especialmente no más de 0,2 % en peso. Un polímero de este tipo es particularmente adecuado para la producción de formulaciones tales como, en particular, revestimientos, selladores y adhesivos elásticos que tienen un contenido de diisocianato monomérico inferior a 0,1 % en peso; estos pueden manipularse de forma segura incluso sin precauciones especiales de seguridad y, por lo tanto, pueden venderse en muchos países sin etiquetado de peligro.

El polímero que contiene grupos isocianato preferentemente tiene un peso molecular promedio (M_n) en el intervalo de 6000 a 20 000 g/mol.

El polímero que contiene grupos isocianato preferentemente tiene un contenido de NCO en el intervalo de 0,5 % a 10 % en peso, especialmente 0,6 % a 8,4 % en peso, especialmente 0,8 % a 7 % en peso.

En una modalidad preferida de la invención, el polímero que contiene grupos isocianato tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 1000 a 4000 g/mol, especialmente 1200 a 3000 g/mol. El contenido de NCO se encuentra preferentemente en el intervalo de 2,1 % a 8,4 % en peso, especialmente de 2,8 % a 7 % en peso. Un polímero que contiene grupos isocianato de este tipo es particularmente adecuado para su uso en revestimientos elásticos para el sellado de techos o balcones, por ejemplo. Se obtiene preferiblemente de la reacción de al menos un diol que tiene un índice OH en el intervalo de 37 a 190 mg KOH/g, especialmente en el intervalo de 56 a 150 mg KOH/g.

En otra modalidad preferida de la invención, el polímero que contiene grupos isocianato tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 3500 a 15 000 g/mol, más preferiblemente 4000 a 12 000 g/mol, especialmente 5000 a 10 000 g/mol. mol. El contenido de NCO está preferiblemente en el intervalo de 0,6 % a 3,5 % en peso, más preferiblemente de 0,7 % a 3 % en peso, especialmente de 0,8 % a 2,5 % en peso. Un polímero que contiene grupos isocianato de este tipo es particularmente adecuado para su uso en selladores o adhesivos elásticos. Se obtiene preferiblemente de la reacción de al menos un poliol que tiene una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 1,9 a 3 y un índice OH en el intervalo de 8 a 56 mg KOH/g, 10 a 42 mg KOH/g.

Los diisocianatos monoméricos adecuados son diisocianatos comerciales aromáticos o alifáticos, especialmente 4,4'-diisocianato de difenilmetano, opcionalmente con fracciones de 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 2,4-diisocianato de tolileno o mezclas de los mismos con 2,6-diisocianato de tolileno (TDI), 1,4-diisocianato de fenileno (PDI), 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), 1,6-diisocianato de hexano (HDI), 2,2(4),4 - trimetilhexametilen 1,6-diisocianato (TMDI), ciclohexano 1,3- o 1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforona diisocianato o IPDI), perhidro-difenilmetano 2,4'- o 4,4'-diisocianato (HMDI), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil) ciclohexano, m- o p-xilileno diisocianato (XDI), m-tetrametilxilileno diisocianato (TMXDI) o mezclas de los mismos.

El diisocianato monomérico es preferiblemente un diisocianato estéricamente impedido, especialmente TDI, TMDI, IPDI o TMXDI. Dichos diisocianatos proporcionan composiciones de poliuretano curables por humedad que tienen una estabilidad en almacenamiento particularmente buena, un tiempo abierto prolongado y una alta extensibilidad, pero que se curan solo de manera deficiente con un bajo contenido de diisocianato monomérico sin el uso adicional de aminas bloqueadas.

El más preferido como diisocianato monomérico entre estos es IPDI. De esta manera, se obtienen composiciones de poliuretano curables por humedad que tienen buena estabilidad en almacenamiento, tiempo abierto prolongado, alta resistencia y particularmente alta estabilidad a las influencias del clima. Sin embargo, las composiciones de poliuretano curables por humedad basadas en las mismas y que tienen un bajo contenido de diisocianato monomérico se curan muy lentamente por medio de la humedad a temperatura ambiente, y se necesitan contenidos de catalizador tan altos incluso entonces que la estabilidad después del curado se reduce notablemente. Sorprendentemente, tales composiciones, cuando se utilizan aminas bloqueadas como auxiliares de curado, se curan incluso sin catalizadores, tales como compuestos de organoestaño (IV) en particular, de forma fiable y rápida para producir materiales elásticos que tienen una baja pegajosidad residual y una excelente estabilidad a las influencias del clima.

Más preferiblemente, el diisocianato monomérico es un diisocianato sin impedimentos estéricos, especialmente MDI, PDI, HDI o HMDI. Dichos diisocianatos proporcionan composiciones de poliuretano que se curan por humedad que tienen una velocidad y resistencia de curado particularmente altas, con una mejora sorprendentemente significativa en la estabilidad en almacenamiento como composición de un componente mediante el uso adicional de aminas bloqueadas.

El más preferido entre estos es el 4,4'-diisocianato de difenilmetano como diisocianato monomérico. De esta manera, se obtienen composiciones de poliuretano curables por humedad que tienen una estabilidad en almacenamiento sorprendentemente buena, un

curado particularmente rápido y una resistencia particularmente alta junto con una gran elasticidad.

Los polioles adecuados son polioles comerciales que son preferiblemente líquidos a temperatura ambiente.

Se da preferencia a los polioles con un peso molecular promedio (M_n) en el intervalo de 800 a 15 000 g/mol, preferentemente de 1000 a 12 000 g/mol, especialmente de 2000 a 8500 g/mol.

El poliol tiene preferiblemente una funcionalidad OH media en el intervalo de 1,7 a 3.

El poliol es preferiblemente un diol o triol que tiene un índice OH en el intervalo de 8 a 185 mg KOH/g, especialmente en el intervalo de 10 a 120 mg KOH/g.

En una modalidad, se da preferencia a los dioles que tienen un índice de OH en el intervalo de 37 a 185 mg KOH/g, especialmente en el intervalo de 44 a 120 mg KOH/g. Un polímero que contiene grupos isocianato de este tipo es particularmente adecuado para su uso en revestimientos elásticos para el sellado de techos o balcones, por ejemplo.

En una modalidad adicional, se da preferencia a dioles o trioles que tienen un índice de OH en el intervalo de 8 a 56 mg KOH/g, especialmente en el intervalo de 10 a 42 mg KOH/g. Un polímero que contiene grupos isocianato de este tipo es particularmente adecuado para su uso en selladores o adhesivos elásticos.

El poliol es preferiblemente un poliéter poliol, y el polímero que contiene grupos isocianato que se obtiene del mismo es por tanto un polímero de polieteruretano que contiene grupos isocianato. Un polímero de este tipo permite composiciones de poliuretano curables por humedad que tienen alta extensibilidad y elasticidad.
Las unidades de repetición presentes en el mismo son preferiblemente grupos 1,2-etilenoxi, 1,2-propilenoxi, 1,3-propilenoxi, 1,2-butilenoxi o 1,4-butilenoxi.
Más preferiblemente, las unidades de repetición presentes en el poliéter poliol son principal o exclusivamente grupos 1,2-propilenoxi. Más particularmente, basado en todas

las unidades de repetición, tiene 80 % a 100 % en peso de grupos 1,2-propilenoxi y 0 % a 20 % en peso de grupos 1,2-etilenoxi.

Son particularmente adecuados los dioles de polioxialquileno y/o los trioles de polioxialquileno, especialmente productos de polimerización de óxido de etileno u óxido de 1,2-propileno u óxido de 1,2- o 2,3-butileno u oxetano o tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, donde estos pueden polimerizarse con la ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos, especialmente una molécula iniciadora como agua, amoníaco o un compuesto con múltiples grupos OH o NH, por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- o 1,3-propanodiol, neopentil glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, los dipropilen glicoles o tripropilen glicoles isoméricos, los butanodioles isoméricos, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles, octanodioles, nonanodioles, decanodioles, undecanodioles, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol o anilina, o mezclas de los compuestos que anteceden.
Se da especial preferencia a los polioxipropilen dioles, polioxipropilen trioles o polioxipropilen dioles o trioles terminados en óxido de etileno. Estos son copolioles de polioxietileno/polioxipropileno que se obtienen especialmente al alcoxilar adicionalmente dioles o trioles de polioxipropileno con óxido de etileno al concluir la reacción de polipropoxilación con el resultado que tienen finalmente grupos hidroxilo primarios.
Los polioles de poliéter preferidos tienen un nivel de insaturación menor que 0,02 meq/g, especialmente menor que 0,01 meq/g.

En una modalidad, se da preferencia a un triol de polioxipropileno iniciado con trimetilolpropano o especialmente con glicerol, opcionalmente terminado con óxido de etileno, que tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 3500 a 15 000 g/mol, preferiblemente 4000 a 12 000 g/mol, especialmente 4500 a 8500 g/mol.

La relación NCO/OH en la reacción entre el diisocianato monomérico y el poliol está preferiblemente en el intervalo de 3/1 a 10/1, más preferiblemente en el intervalo de 3/1 a 8/1, especialmente en el intervalo de 4/1 al 7/1.

La reacción entre el diisocianato monomérico y el poliol se lleva a cabo preferentemente con exclusión de humedad a una temperatura en el intervalo de 20 a 160 °C, especialmente de 40 a 140 °C, opcionalmente en presencia de catalizadores adecuados.

Después de la reacción, el diisocianato monomérico que queda en la mezcla de reacción se elimina mediante un método de separación adecuado hasta el contenido residual descrito.

Un método de separación preferido es un método de destilación, especialmente la destilación de película fina o la destilación de recorrido corto, preferiblemente con aplicación de presión reducida.

Se da preferencia particular a un método de múltiples etapas en el que el diisocianato monomérico se elimina en un evaporador de recorrido corto con una temperatura de camisa en el intervalo de 120 a 200 °C y una presión de 0,001 a 0,5 mbar.

En el caso del IPDI, que es el diisocianato monomérico preferido, la temperatura de camisa está preferiblemente en el intervalo de 140 a 180 ºC.

Se da preferencia a hacer reaccionar el diisocianato monomérico y el poliol y posteriormente eliminar el diisocianato monomérico que queda en la mezcla de reacción sin usar disolventes o agentes de arrastre.

Se da preferencia a reutilizar posteriormente el diisocianato monomérico eliminado después de la reacción, es decir, usarlo nuevamente para la preparación de polímero que contiene grupos isocianato.

En la reacción, los grupos OH del poliol reaccionan con los grupos isocianato del diisocianato monomérico. Esto también da como resultado las llamadas reacciones de extensión de cadena, en las que hay una reacción de grupos OH y/o grupos isocianato de productos de reacción entre el poliol y el diisocianato monomérico. Cuanto mayor sea la relación NCO/OH elegida, menor será el nivel de reacciones de extensión de la cadena que tienen lugar y menor la polidispersidad y, por tanto, la viscosidad del polímero obtenido. Una medida de la reacción de extensión de la cadena es el peso molecular promedio del polímero, o la amplitud y distribución de los picos en el análisis de GPC. Una medida adicional es el contenido efectivo de NCO del polímero libre de monómeros con respecto al contenido teórico de NCO calculado a partir de la reacción de cada grupo OH con un diisocianato monomérico.

El contenido de NCO en el polímero que contiene grupos isocianato que tiene un bajo contenido de diisocianato monomérico que se cura con la amina bloqueada es preferiblemente al menos 80 %, especialmente al menos 85 %, del contenido teórico de NCO que se calcula a partir de la adición de un mol de diisocianato monomérico por mol de grupos OH. Un polímero de este tipo tiene una viscosidad particularmente baja y permite composiciones de poliuretano curables por humedad que tienen propiedades de aplicación particularmente buenas.

El polímero que contiene grupos isocianato y que tiene un bajo contenido de diisocianato monomérico tiene preferiblemente una viscosidad a 20 ºC de no más de 50 Pa·s, especialmente no más de 40 Pa·s, más preferiblemente no más de 30 Pa·s. Aquí, la viscosidad se determinó con un viscómetro de placa de cono con un diámetro de cono de 25 mm, ángulo de cono 1°, distancia de la punta del cono a la placa de 0,05 mm, a una velocidad de corte de 10 s^{-1}.

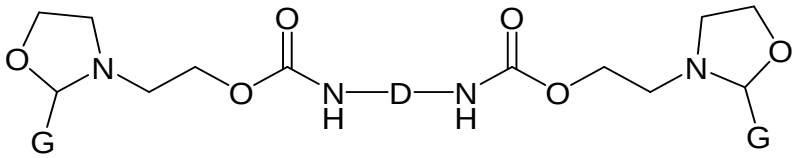
Los polímeros preferidos que contienen grupos isocianato permiten composiciones de poliuretano curables por humedad procesables de manera eficiente y de alta calidad que tienen alta extensibilidad y elasticidad.

Un polímero particularmente preferido que contiene grupos isocianato y que tiene un bajo contenido de diisocianato monomérico tiene un contenido de NCO en el intervalo de 1 % a 2,5 % en peso, preferiblemente 1,1 % a 2,1 % en peso, basado en todas las unidades de repetición en el segmento de poliéter, 80 % a 100 % en peso, especialmente 80 % a 90 % en peso, de grupos 1,2-propilenoxi y 0 % a 20 % en peso, especialmente 10 % a 20 % en peso, de grupos 1,2-etilenoxi y un contenido de diisocianato monomérico de no más del 0,3 % en peso, y se obtiene de la reacción de IPDI con un poliéter triol que tiene una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 2,2 a 3, preferiblemente 2,2 a 2,8, especialmente 2,2 a 2,6, y un índice de OH en el intervalo de 10 a 42 mg KOH/g, especialmente 20 a 35 mg KOH/g. Un polímero de este tipo junto con aminas bloqueadas permite composiciones de poliuretano curables por humedad que son particularmente adecuadas como adhesivos o selladores elásticos, especialmente también para aplicaciones expuestas al aire libre.

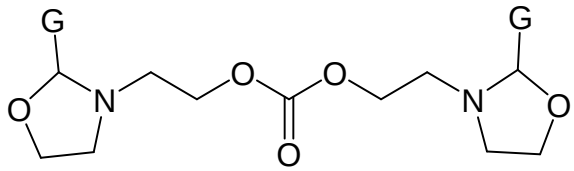
Otro polímero particularmente preferido que contiene grupos isocianato y que tiene un bajo contenido de diisocianato monomérico tiene un contenido de NCO en el intervalo de 2,8 % a 7 % en peso, basado en todas las unidades de repetición en el segmento poliéter, 100 % de grupos propilenoxi y un contenido de diisocianato monomérico de no más del 0,3 % en peso, y se obtiene de la reacción de IPDI con al menos un poliéter diol que tiene un índice de OH en el intervalo de 44 a 120 mg de KOH/g. Un polímero de este tipo, junto con aminas bloqueadas, permite composiciones de poliuretano curables por humedad que son particularmente adecuadas como revestimientos elásticos, especialmente también para aplicaciones expuestas al aire libre.

La amina bloqueada que se usa como auxiliar de curado tiene preferiblemente al menos un grupo aldimino o un grupo oxazolidino. Estos grupos amino bloqueados son especialmente estables en almacenamiento junto con grupos isocianato con exclusión de la humedad.

Una amina bloqueada adecuada es especialmente una bisoxazolidina, especialmente una bisoxazolidina de la fórmula (Ia) o (Ib)



(Ia)



(Ib)

donde

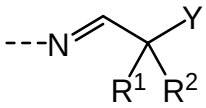
D es un radical hidrocarbilo divalente que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, especialmente 1,6-hexileno o (1,5,5-trimetilciclohexan-1-il)metano-1,3 o 4(2)-metil-1,3-fenileno y

G es un radical orgánico monovalente que tiene de 3 a 26 átomos de carbono, especialmente 2-propilo, 3-heptilo, fenilo o un radical fenilo sustituido.

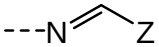
Más preferiblemente, D es 1,6-hexileno y G es un radical fenilo sustituido que tiene de 12 a 26 átomos de carbono, especialmente un radical fenilo sustituido en la posición para con

un radical decilfenilo, undecilfenilo, dodecilfenilo, tridecilfenilo o tetradecilfenilo opcionalmente ramificado. Dicha bisoxazolidina es líquida e inodora a temperatura ambiente, es estable en almacenamiento junto con grupos isocianato y permite un curado rápido.

La amina bloqueada contiene preferiblemente al menos un grupo aldimino de la fórmula (IIa) o (IIb)



(IIa)



(IIb)

donde

R^1 y R^2 son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o juntos son un radical hidrocarbilo divalente que tiene 4 a 12 átomos de carbono que es parte de un anillo carbocíclico opcionalmente sustituido que tiene 5 a 8, preferiblemente 6, átomos de carbono,

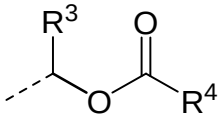
Y es un radical orgánico monovalente que tiene de 1 a 25 átomos de carbono, y

Z es un radical arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido que tiene de 5 a 26 átomos de carbono.

Dichas aminas bloqueadas son particularmente estables en almacenamiento junto con grupos isocianato con exclusión de la humedad.

Preferiblemente, R^1 y R^2 son cada uno metilo.

Preferiblemente, Y es un radical hidrocarbilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y opcionalmente que tiene grupos éter, carbonilo, éster, amido, uretano, urea o amino terciario. Preferiblemente tiene un grupo éster o amino terciario y opcionalmente grupos éter.

En una modalidad preferida, Y es un radical de la fórmula 

aquí R^3 es un radical hidrógeno o un radical alquilo, arilalquilo o alcoxicarbonilo lineal o ramificado que

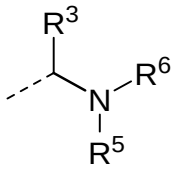
tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R^4 es un radical hidrógeno o un radical hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Preferiblemente, R^3 es un radical hidrógeno y R^4 es metilo o undecilo.

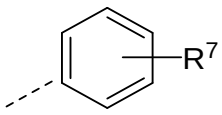
Dichas aminas bloqueadas son muy estables en almacenamiento, incluso junto con grupos isocianato aromáticos de MDI muy reactivos.

Una amina bloqueada con R^4 = metilo tiene la ventaja de que el agente de bloqueo liberado durante el curado se difunde fuera de la composición en condiciones ambientales, dando lugar a un ligero olor molesto y sin causar problemas de migración o acción plastificante del agente de bloqueo.

Una amina bloqueada con R^4 = undecilo tiene la ventaja de que el agente de bloqueo liberado durante el curado es totalmente inodoro y no causa ninguna carga de emisión con respecto al medio ambiente.

En una modalidad preferida adicional, Y es un radical de la fórmula  donde R^3 tiene las definiciones ya dadas y R^5 y R^6 son cada uno independientemente un radical alquilo, cicloalquilo o aralquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y opcionalmente que tienen grupos éter, o juntos son un radical hidrocarbilo divalente que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, parte de un anillo heterocíclico de 5 a 8 miembros que puede contener un éter, tioéter o un grupo amino terciario adicional además del átomo de nitrógeno.

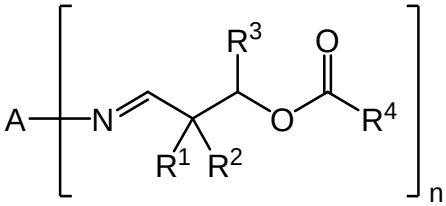
Preferiblemente, R^5 y R^6 juntos son 3-oxa-1,5-pentileno y, por tanto, forman un anillo de morfolina junto con el átomo de nitrógeno. Una amina bloqueada de este tipo es particularmente estable en almacenamiento junto con grupos isocianato alifáticos y, al curarse, libera un agente de bloqueo inodoro que es de excelente compatibilidad en poliuretanos y ejerce solo un efecto plastificante menor.

Preferiblemente, Z es un radical de la fórmula  donde R^7 es un radical hidrógeno o un radical alquilo o alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

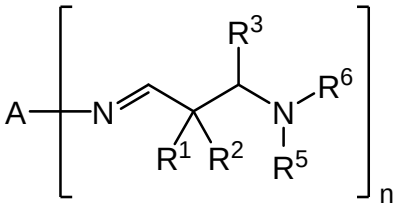
Preferiblemente, R^7 es un radical alquilo o alcoxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, especialmente un radical decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo o tetradecilo opcionalmente ramificado, más preferiblemente un radical alquilo opcionalmente ramificado que tiene 10 a 14 átomos de carbono en la posición para. Dichas aminas bloqueadas se obtienen industrialmente de manera particularmente fácil y, al curarse, liberan un agente de bloqueo inodoro que muestra una tendencia particularmente baja a los efectos de migración.

La amina bloqueada es más preferiblemente una dialdimina o una trialdimina. Una di- o trialdimina es típicamente de baja viscosidad y fácilmente disponible industrialmente, y permite productos de poliuretano de alta elasticidad.

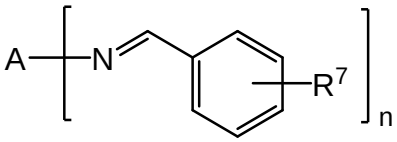
Con la mayor preferencia, la amina bloqueada se selecciona de aldiminas de la fórmula (IIIa), (IIIb) y (IIIc)



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

donde

n es 2 o 3,

A es un radical hidrocarbilo alifático, cicloalifático o arilalifático n-valente que incluye opcionalmente éter oxígeno y que tiene un peso molecular en el intervalo de 28 a 6000 g/mol,

y R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 y R^7 tienen las definiciones ya dadas.

Dichas aldiminas basadas en di- o triaminas alifáticas están fácilmente disponibles y son particularmente ventajosas desde el punto de vista toxicológico.

Preferiblemente, R^1 y R^2 son cada uno metilo, R^3 es un radical hidrógeno y R^4 es un radical seleccionado entre metilo y undecilo, o R^5 y R^6 juntos son 3-oxa-1,5-pentileno, o R^7 es un radical alquilo opcionalmente ramificado que tiene 10 a 14 átomos de carbono en la posición para.

Preferiblemente, A tiene un peso molecular en el intervalo de 28 a 500 g/mol. Una amina bloqueada de este tipo permite resistencias especialmente elevadas.

Preferiblemente, A es un radical que se selecciona del grupo que consiste en 1,6-hexileno, (1,5,5-trimetilciclohexan-1-il)metano-1,3, 4(2)-metil-1,3-ciclohexileno, 1,3-ciclohexilenobis(metileno), 1,4-ciclohexilenobis(metileno), 1,3-fenilenobis(metileno), 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, metilenobis(2-metilciclohexan-4-il), (biciclo[2.2.1]heptano-2,5(2,6)-diil)dimetileno, (triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decano-3(4),8(9)-diil)dimetileno, α,ω-polioxipropileno con un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 170 a 500 g/mol y tris(ω-polioxipropileno) iniciado con trimetilolpropano o glicerol con un peso molecular promedio en el intervalo de 330 a 500 g/mol. Dichas aminas bloqueadas se derivan de di o triaminas fácilmente disponibles industrialmente y permiten productos de poliuretano que tienen un curado confiable y buenas propiedades mecánicas.

Entre estos, se da preferencia a 1,6-hexileno, (1,5,5-trimetilciclohexano-1-il)metano-1,3, α,ω-polioxipropilenodiamina que tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 170 a 500 g/mol y tris(ω-polioxipropilenoamina) iniciado con trimetilolpropano o glicerol que tienen un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 330 a 500 g/mol.

Más preferiblemente, A es (1,5,5-trimetilciclohexan-1-il)metano-1,3. Dicha amina bloqueada se deriva de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (isoforondiamina o IPDA). Las aminas bloqueadas derivadas de las mismas son muy especialmente adecuadas como auxiliares de curado o polímeros que contienen grupos isocianato y tienen un bajo contenido de diisocianato monomérico basado en IPDI. La combinación de

polímero basado en IPDI y amina bloqueada basada en IPDA permite productos de poliuretano que tienen un alargamiento muy alto y una resistencia particularmente alta.

La amina bloqueada se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en bisoxazolidinas de la fórmula (Ia) en la que D es 1,6-hexileno y G es un radical fenilo sustituido en la posición para con un radical decilfenilo, undecilfenilo, dodecilfenilo, tridecilfenilo o tetradecilfenilo opcionalmente ramificado, N,N'-bis (2,2-dimetil-3-lauroiloxipropiliden) hexileno-1,6-diamina, N,N'-bis(2,2-dimetil-3- (N-morfolino)propilideno)hexileno-1,6-diamina, N,N'-bis (2,2-dimetil-3-acetoxipropiliden)-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, N,N'-bis(2,2-dimetil-3-lauroiloxipropiliden)-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, N,N'-bis(4-alquilbencilideno C_{10-14})-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, N,N'-bis (2,2-dimetil-3-(N-morfolino)propilideno)-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, N,N'-bis(2,2-dimetil-3-acetoxipropiliden)polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 450 a 880 g/mol, N,N'-bis(2,2-dimetil-3-lauroiloxipropilideno)polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 750 a 1050 g/mol, N,N'-bis(4-alquilbencilideno C_{10-14})polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 680 a 1100 g/mol, N,N'-bis(2,2-dimetil-3-(N-morfolino)propiliden)polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 500 a 800 g/mol, N,N',N''-tris(2,2-dimetil-3-acetoxipropilideno)polioxipropilentriamina que tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 730 a 880 g/mol, N,N',N''-tris(2,2-dimetil-3-lauroiloxipropilideno)polioxipropilentriamina que tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 1150 a 1300 g/mol, N,N',N''-tris (4-alquilbencilideno C_{10-14})polioxipropilentriamina que tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 1000 a 1350 g/mol y N,N',N''-tris(2,2-dimetil-3-(N-morfolino)propilideno) polioxipropilentriamina que tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 850 a 1000 g /mol.

Entre estos, se da preferencia a las aldiminas. Son de viscosidad particularmente baja.
Entre estos, se da preferencia además a los tipos inodoros, especialmente para aplicaciones en interiores.
Entre estos, se da preferencia además a las aldiminas derivadas de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano. En combinación con composiciones de poliuretano a base de

IPDI, permiten una resistencia particularmente alta junto con una alta elasticidad y una estabilidad al clima particularmente buena.

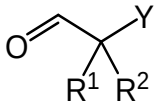
Asimismo, son adecuadas las aminas bloqueadas que tienen grupos aldimino y oxazolidino, especialmente aquellas que tienen un grupo aldimino y un grupo oxazolidino.

La amina bloqueada se obtiene preferentemente de la reacción de al menos una amina con al menos un aldehído en una reacción de condensación con liberación y opcionalmente eliminación de agua.

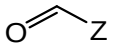
Una bisoxazolidina preferida se obtiene especialmente haciendo reaccionar primero dietanolamina con una cantidad estequiométrica o ligeramente superestoquiométrica de al menos un aldehído y eliminando el agua de condensación y cualquier disolvente presente de la mezcla de reacción mediante un método adecuado, opcionalmente mediante calentamiento de la misma y/o aplicación de presión reducida. La hidroxioxazolidina formada se convierte posteriormente en una bisoxazolidina mediante un método adecuado, especialmente mediante reacción con un carbonato o un diisocianato. Se da preferencia particular a la reacción con HDI.
Un aldehído preferido para la preparación de oxazolidinas es isobutiraldehído, 2-etilhexanal, benzaldehído o alquilbenzaldehído 4-C_{10-14}. De esta forma se obtienen oxazolidinas estables en almacenamiento junto con isocianatos, que se hidrolizan rápidamente al contacto con la humedad en composiciones de poliuretano y permiten un curado fiable.

Una di- o trialdimina preferida se obtiene especialmente de la reacción de una cantidad estequiométrica o ligeramente superestoquiométrica, en relación con los grupos amino primarios, de al menos una poliamina de la fórmula (IV) con al menos un aldehído de la fórmula (Va) o (Vb), especialmente al menos un aldehído de la fórmula (VIa) o (VIb) o (VIc).

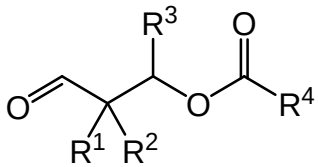
$$A\left[NH_2\right]_n \qquad \text{(IV)}$$



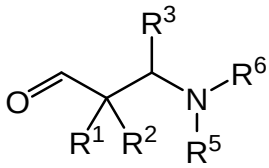
(Va)



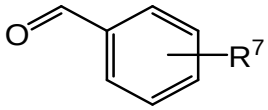
(Vb)



(VIa)



(VIb)



(VIc)

En las fórmulas (IV), (Va), (Vb), (VIa), (VIb) y (VIc), A, n, R^1, R^2, Y, Z, R^3, R^4, R^5, R^6 y R^7 tienen las definiciones ya dadas.

Ventajosamente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 15 a 120 °C, preferentemente de 20 a 100 °C, opcionalmente en presencia de un disolvente. El agua de condensación preferentemente se retira de la mezcla de reacción, ya sea como un azeótropo con un disolvente adecuado o preferentemente directamente por destilación, opcionalmente a presión reducida.

Opcionalmente, se usa un catalizador en la reacción, especialmente un catalizador ácido.

Las aminas adecuadas de la fórmula (IV) son especialmente di o triaminas alifáticas primarias comerciales, especialmente etano-1,2-diamina, propano-1,2-diamina, propano-1,3-diamina, butano-1,4-diamina, butano-1,3-diamina, 2-metilpropano-1,2-diamina, pentano-1,3-diamina, pentano-1,5-diamina, 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina, hexano-1,6-diamina, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,3,6-triaminohexano, heptano-1,7-diamina, octano-1,8-diamina, 1,4,8-triaminooctano, 2,5-dimetilhexano-1,6-diamina, nonano-1,9-diamina, 2,2(4),4-trimetilhexano-1,6-diamina, 4-aminometiloctano-1,8-diamina, 5-aminometiloctano-1,8-diamina, decano-1,10-diamina, undecano-1,11-diamina, 1,6,11-triaminoundecano, 2-butil-2-etilpentano-1,5-diamina, dodecano-1,12-diamina, ciclohexano-1,2-diamina, ciclohexano-1,3-diamina, ciclohexano-1,4-diamina, 1,3,5-triaminociclohexano, 1-amino-3-

aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4(2)-metilciclohexano-1,3-diamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3,5-tris(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilcoclohexol)metano, bis(4-amino-3-etilciclohexil)metano, bis(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)metano, bis(4-amino-3-etil-5-metilciclohexil)methano, 2,5(2,6)-bis(aminometil)biciclo[2.2.1]heptano, 3(4),8(9)-bis(aminometil)triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decano, 1,3-bis(aminometil)benzeno, 1,4-bis(aminometil)benzeno, 1,3,5-tris(aminometil)benzeno, 3-oxapentano-1,5-diamina, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4,7-dioxadecano-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecano-3,10-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, α,ω-polioxipropilenodiamina con un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 200 a 4000 g/mol, especialmente los productos de Jeffamine® D-230, D-400, XTJ-582, D-2000, XTJ-578, D-4000 (todos de Huntsman), α,ω-polioxipropilenopolioxietilenodiamina, especialmente los productos de Jeffamine® ED-600, ED-900, ED-2003, HK-511 (todos de Huntsman), α,ω-polioxipropilenopolioxi-1,4-butilenediamina, especialmente los productos de Jeffamine® THF-100, THF-140, THF-230, XTJ-533 o XTJ-536 (todos de Huntsman), α,ω-polioxipropilenopolioxi-1,2-butilenodiamina, especialmente los prodcutos de Jeffamine® XTJ-568 o XTJ-569 (ambos de Huntsman), α,ω-polioxi-1,2-butilenodiamina, especialmente de Jeffamine® XTJ-523 (de Huntsman), tris(ω-polioxipropilenoamina) iniciado con trimetilolpropano o glicerol con un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 380 a 6000 g/mol, especialmente los productos de Jeffamine® T-403, T-3000 o T-5000 (todos de Huntsman) o tris(ω-polioxipropilenopolioxi-1,2-butilenoamina) iniciado con trimetilolpropano, especialmente de Jeffamine® XTJ-566 (de Huntsman).

Las aminas preferidas de la Fórmula (IV) son hexano-1,6-diamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4(2)-metilciclohexano-1,3-diamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benzeno, ciclohexano-1,2-diamina, ciclohexano-1,3-diamina, ciclohexano-1,4-diamina, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,5(2,6)-bis(aminometil)biciclo[2.2.1]heptano, 3(4),8(9)-bis(aminometil)triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decano, α,ω-polioxipropilenodiamina con un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 200 to 500 g/mol o tris(ω-polioxipropilenoamina) iniciado con trimetilolpropano o glicerol con un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 380 a 500 g/mol.

Se da preferencia particular a hexano-1,6-diamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, α,ω-polioxipropilenediamina con un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 200 a 500 g/mol o tris (ω-polioxipropilenoamina) iniciado con trimetilolpropano o glicerol con un peso molecular medio M_n en el intervalo de 380 a 500 g/mol.
El más preferido es el 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

Los aldehídos adecuados son especialmente aldehídos terciarios tales como, en particular, 2,2-dimetilpropanal (pivalaldehído), 2,2-dimetil-3-fenilpropanal, 2,2-dimetil-3-acetoxipropanal, 2,2-dimetil-3-isobutiroxipropanal, 2,2-dimetil-3-caproiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-benzoiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-capriloiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-caprinoiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-miristoiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-palmitoiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-estearoiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-dimetilaminopropanal, 2,2-dimetil-3-dietilaminopropanal, 2,2-dimetil-3-dibutilaminopropanal, 2,2-dimetil-3-(N-pirrolidino)propanal, 2,2-dimetil-3-(N-piperidino)propanal, 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)propanal, 2,2-dimetil-3-(N-(2,6-dimetil)morfolino)propanal, 2,2-dimetil-3- (N-(4-metilpiperazino))propanal, 2,2-dimetil-3-(N-(4-etilpiperazino))propanal, 2,2-dimetil-3-(N-bencilmetilamino)propanal, 2,2-dimetil-3-(N-bencilisopropilamino)propanal, 2,2-dimetil-3-(N-metilciclohexilamino)propanal, 2,2-dimetil-3-bis(2-metoxietil)aminopropanal, o aldehídos aromáticos como, en particular, benzaldehído o benzaldehídos sustituidos, especialmente benzaldehído sustituido con para por un grupo alquilo opcionalmente ramificado de 10 a 14 átomos de carbono.

Se da preferencia a 2,2-dimetil-3-acetoxipropanal, 2,2-dimetil-3-lauroxiloxipropanal, 2,2-dimetil-3- (N-morfolino) propanal, benzaldehído, 4-decilbenzaldehído, 4-undecilbenzaldehído, 4-dodecilbenzaldehído, 4-tridecilbenzaldehído, 4-tetradecilbenzaldehído o mezclas de estos benzaldehídos sustituidos por radicales alquilo. Entre estos, los siguientes son inodoros: 2,2-dimetil-3-lauroxiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)propanal, 4-decilbenzaldehído, 4-undecilbenzaldehído, 4-dodecilbenzaldehído, 4-tridecilbenzaldehído y 4-tetradecilbenzaldehído.

Una amina bloqueada adecuada que tiene un grupo aldimino y un grupo oxazolidino se obtiene especialmente de la reacción de al menos una amina de la fórmula

$H_2N—L—\overset{H}{N}—E—OH$ en la que L es un radical orgánico divalente de 2 a 30 átomos de carbono y E es un radical de 1,2-etileno opcionalmente sustituido tal como, en particular, N-(2-aminoetil)etanolamina o N-(3-(2-metilfeniloxi)-2-hidroxi-1-propil)propano-1,2-diamina (de la reacción de o-cresilglicidiléter con propano-1,2-diamina) o N-(3-(2-metilfeniloxi)-2-hidroxi-1-propil)-2(4)-metilpentano-1,5-diamina (de la reacción de o-cresilglicidiléter con 1,5-diamino-2-metilpentano), con uno de los aldehídos mencionados en una relación molar de al menos 1/2 con eliminación y remoción de agua.

La amina bloqueada utilizada también puede ser una mezcla que comprende dos o más aminas bloqueadas diferentes, especialmente aminas bloqueadas derivadas de diferentes aminas primarias y/o aminas bloqueadas derivadas de diferentes aldehídos.

La amina bloqueada se usa preferiblemente en una cantidad tal que el número de grupos amino bloqueados en relación con el número de grupos isocianato presentes está en el intervalo de 0,1 a 1,1, especialmente 0,2 a 1,0, más preferiblemente 0,3 a 0,9.

El uso de la invención proporciona una composición de poliuretano curable por humedad que tiene especialmente un contenido de diisocianato monomérico inferior a 0,1 % en peso.

Por lo tanto, la presente invención proporciona además una composición de poliuretano curable por humedad que comprende al menos un polímero que contiene grupos isocianato y que tiene un bajo contenido de diisocianato monomérico, y al menos una amina bloqueada como se describe anteriormente, caracterizada porque la composición de poliuretano curable por humedad tiene un contenido monomérico contenido de diisocianato inferior a 0,1 % en peso, basado en la composición global. Una composición de este tipo puede manipularse de forma segura incluso sin precauciones especiales de seguridad y puede venderse en muchos países sin etiquetado de peligro en relación con los diisocianatos monoméricos presentes. Comprende al menos un polímero que contiene grupos isocianato y tiene un bajo contenido de diisocianato monomérico, como se describió anteriormente, y al menos una amina bloqueada, como se describió anteriormente.

La composición de poliuretano curable por humedad comprende preferiblemente al menos un constituyente adicional seleccionado entre isocianatos oligoméricos, catalizadores, cargas y plastificantes.

Los isocianatos oligoméricos adecuados son especialmente biurets HDI como Desmodur® N 100 o N 3200 (de Covestro), Tolonate ® HDB o HDB-LV (de Vencorex) o Duranate® 24A-100 (de Asahi Kasei); isocianuratos HDI tales como Desmodur® N 3300, N 3600 o N 3790 BA (todos de Covestro), Tolonate® HDT, HDT-LV o HDT-LV2 (de Vencorex), Duranate® TPA-100 o THA-100 (de Asahi Kasei) o Coronate® HX (de Nippon Polyurethane); uretdionas HDI como Desmodur® N 3400 (de Covestro); iminooxadiazindionas HDI como Desmodur® XP 2410 (de Covestro); alofanatos HDI como Desmodur® VP LS 2102 (de Covestro); isocianuratos IPDI en solución, por ejemplo como Desmodur® Z 4470 (de Covestro), o en forma sólida, por ejemplo como Vestanat® T1890 / 100 (de Evonik); oligómeros TDI como Desmodur® IL (de Covestro); o isocianuratos mixtos a base de TDI/HDI, por ejemplo como Desmodur® HL (de Covestro).

Los catalizadores adecuados son especialmente catalizadores para la hidrólisis de los grupos oxazolidino y/o aldimino, especialmente ácidos orgánicos, especialmente ácidos carboxílicos tales como ácido 2-etilexanoico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido neodecanoico, ácido benzoico, ácido salicílico o ácido 2-nitrobenzoico, anhídridos de ácido carboxílico orgánico tales como anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico o anhídrido metilhexahidroftálico, silil ésteres de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos orgánicos tales como ácido metanosulfónico, ácido p-tolueneosulfónico o ácido 4-dodecilbencenosulfónico, ésteres de ácido sulfónico, otros ácidos orgánicos o inorgánicos, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácidos que anteceden. Se da preferencia particular a ácidos carboxílicos, especialmente ácidos carboxílicos aromáticos como ácido benzoico, ácido 2-nitrobenzoico o especialmente ácido salicílico.

Los catalizadores adecuados son además catalizaores para la aceleración de la reacción de grupos isocianato, especialmente compuestos de organoestaño(IV) tales como, especialmente, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetilacetonato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, diacetato de

dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño o diacetilacetonato de dioctilestaño, complejos de bismuth(III) o circonio(IV), especialmente con ligandos que se seleccionan de alcóxidos, carboxilatos, 1,3-dicetonatos, oxinato, 1,3-cetoesteratos y 1,3-cetoamidatos o compuestos que contienen grupos amino terciarios tales como, especialmente, 2,2'-dimorfolinodietil éter (DMDEE).

También son especialmente adecuadas las combinaciones de diferentes catalizadores.

Aquí están presentes catalizadores para la aceleración de la reacción de los grupos isocianato, especialmente solo en una cantidad tal que la estabilidad de la composición curada no se vea perjudicada indebidamente.

Los rellenos adecuados son los carbonatos de calcio especialmente molidos o precipitados, opcionalmente recubiertos con ácidos grasos, especialmente estearatos, baritos, harinas de cuarzo, arenas de cuarzo, dolomitas, wollastonitas, caolines calcinados, silicatos en lámina tales como mica o talco, zeolitas, hidróxidos de aluminio, hidróxidos de magnesio, sílices incluyendo sílices finamente divididos de procesos de pirólisis, cementos, yesos, cenizas volantes, negros de carbono producidos industrialmente, grafito, polvos de metal, por ejemplo de aluminio, cobre, hierro, plata o acero, polvos de PVC o perlas huecas.

Se da preferencia a los carbonatos de calcio que eventualmente se han recubierto con ácidos grasos, especialmente estearatos, caolines calcinados o negros de humo de producción industrial.

Los plastificantes adecuados son especialmente ésteres de ácido carboxílico tales como ftalatos, especialmente diisononil ftalato (DINP), diisodecil ftalato (DIDP) o di(2-propilheptil) ftalato (DPHP), ftalatos hidrogenados, especialmente diisononil ftalato hidrogenado o diisononil ciclohexano-1,2-dicarboxilato (DINCH), tereftalatos, especialmente bis(2-etilhexil) tereftalato o diisononil tereftalato, tereftalatos hidrogenados, especialmente bis(2-etilhexil) tereftalato o diisononil tereftalato hidrogenados, o bis(2-etilhexil) ciclohexano-1,4-dicarboxilato, trimelitatos, adipatos, especialmente dioctil adipato, azelatos, sebacatos, benzoatos, éteres glicólicos, ésteres glicólicos, ésteres de ácido sulfónico fosfórico orgánicos, polibutenos, poliisobutenos o plastificantes derivados de grasas o aceites naturales, especialmente soja epoxidada o aceite de lino.

La composición de poliuretano curable por humedad puede contener adiciones adicionales, especialmente

- pigmentos inorgánicos u orgánicos, especialmente dióxido de titanio, óxidos de cromo u óxidos de hierro;
- fibras, en especial fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras de cerámica, fibras poliméricas como fibras de poliamida o fibras de polietileno o fibras naturales como lana, celulosa, cáñamo o sisal;
- nanorrellenos como el grafeno o los nanotubos de carbono;
- tintes;
- disecantes, especialmente polvo de tamiz molecular, óxido de calcio, isocianatos altamente reactivos como p-tosil isocianato, monooxazolidinas como Incozol® 2 (de Incorez) o ésteres ortofórmicos;
- promotores de adhesión, especialmente organoalcoxisilanos, especialmente epoxisilanos como, especialmente, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano o 3-glicidoxipropiltrietoxisilano, (met)acrilosilanos, anhídridosilanos, carbamatosilanos, alquilsilanos o iminosilanos o formas oligoméricas de estos silanos o titanatos;
- otros catalizadores que aceleran la reacción de los grupos isocianato, especialmente sales, jabones o complejos de estaño, zinc, bismuth, hierro, aluminio, molibdeno, dioxomolibdeno, titanio, circonio o potasio, especialmente 2-etilhexanoato de estaño(II), neodecanoato de estaño(II), acetato de zinc(II), 2-etilhexanoato de zinc(II), laurato de zinc(II), acetilacetonato de zinc(II), lactato de aluminio, oleato de aluminio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio o acetato de potasio; compuestos que contienen grupos amino terciarios, especialmente N-etildiisopropilamina, N,N,N',N'-tetrametilalquilenodiaminas, pentametilalquilenotriaminas y homólogos mayores de estos, bis(N,N-dietilaminoetil) adipato, tris(3-dimetilaminopropil)amina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabiciclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), N-alquilmorfolinas, N,N'-dimetilpiperazina; compuesto de nitrógeno aromático tales como 4-dimetilaminopiridina, N-metilimidazol, N-vinilimidazol o 1,2-dimetilimidazol; compuestos de amonio orgánico tales como hidróxido de benciltrimetilamonio o aminas terciarias alcoxiladas; los que se denominan catalizadores «de acción retardada», que son modificaciones de catalizadores de metal o amina conocidos;

- modificadores de reología, especialmente espesantes, especialmente silicatos de lámina tales como bentonitas, derivados de aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas, ceras de poliamida, poliuretanos, compuestos de urea, sílices ahumados, éteres de celulosa o polioxietilenos hidrofóbicamente modificados;
- disolventes, especialmente acetona, acetato de metilo, acetato de terc-butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, 3-etoxipropionato de etilo, éter diisopropílico, éter dietílico de dietilenglicol, éter dietílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, etilenglicol éter mono-2-etilhexílico, acetales como propilal, butilal, 2-etilhexilal, dioxolano, glicerol formal o 2,5,7,10-tetraoxaundecano (TOU), tolueno, xileno, heptano, octano, nafta, aguarrás, petróleo éter o gasolina, especialmente los grados Solvesso™ (de Exxon) y carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, butirolactona, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, p-clorobenzotrifluoruro o benzotrifluoruro;
- resinas, grasas o aceites naturales tales como rosina, goma laca, aceite de linaza, aceite de ricino o aceite de soja;
- polímeros no reactivos, especialmente homopolímeros o copolímeros de monómeros insaturados, especialmente del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinlo o alquil (met)acrilatos, especialmente polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliisobutilenos, copolímeros de etileno/vinil acetato (EVA) o poli-α-olefinas atácticas (APAO);
- sustancias ignífugas, especialmente los rellenos de hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio ya mencionados y también, especialmente, ésteres de ácido fosfórico orgánicos tales como, especialmente, trietil fosfato, tricresil fosfato, trifenil fosfato, difenil cresil fosfato, isodecil difenil fosfato, tris(1,3-dicloro-2-propil) fosfato, tris(2-cloroetil) fosfato, tris(2-etilhexil) fosfato, tris(cloroisopropil) fosfato, tris(cloropropil) fosfato, trifenil fosfato isopropilado, mono-, bis- o tris(isopropilfenil) fosfatos de diferentes grados de isopropiloación, resorcinol bis(difenil fosfato), bisfenol A bis(difenil fosfato) o polifosfatos de amonio;
- aditivos, especialmente agentes humectantes, agentes nivelantes, desespumantes, desgasificadores, estabilizantes contra la oxidación, calor, luz o radiación UV, o biocida;

u otras sustancias utilizadas comúnmente en las composiciones de poliuretano curables por humedad.

Puede ser aconsejable secar química o físicamente determinadas sustancias antes de mezclarlas en la composición.

En la producción de la composición de poliuretano, el contenido de diisocianato monomérico se reduce opcionalmente adicionalmente por reacción con la humedad presente al mezclar el polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato con constituyentes adicionales de la composición, especialmente cargas.

La composición de poliuretano curable por humedad contiene preferiblemente 10 % a 95 % en peso, más preferiblemente 15 % a 80 % en peso, especialmente 20 % a 50 % en peso, del polímero que contiene grupos isocianato y que tiene un bajo contenido de diisocianato monomérico.

Además, la composición de poliuretano curable por humedad puede contener una cierta proporción de polímeros adicionales que contienen grupos isocianato, especialmente también aquellos preparados convencionalmente con un contenido de diisocianato monomérico superior.

La composición de poliuretano curable por humedad se produce especialmente con la exclusión de humedad y se almacena a temperatura ambiente en recipientes herméticos. Un recipiente hermético adecuado especialmente consiste en un metal y/o plástico opcionalmente recubierto y es especialmente un bidón, una caja transportadora, un latón, un balde, un frasco, una lata, una bolsa, una bolsa tubular, un cartucho o un tubo.

La composición de poliuretano curable por humedad puede ser en la forma de una composición de un componente o en la forma de múltiples componentes, especialmente dos componentes.

Una composición denominada composición «de un componente» es una en la que todos los constituyentes de la composición están en el mismo recipiente y que es estable en almacenamiento de por sí.

Una composición denominada composición «de dos componentes» es una en la que los constituyentes de la composición están en dos componentes diferentes que se almacenan en recipientes separados y no se mezclan entre sí hasta poco antes o durante de la aplicación de la composición.

La composición de poliuretano curable por humedad es preferentemente una composición de un componente. Con un empaquetamiento y almacenamiento adecuados, es estable en almacenamiento, típicamente durante varios meses hasta un año o más.

Al aplicar la composición de poliuretano curable por humedad, comienza el proceso de curado. Esto resulta en la composición curada.

En el caso de una composición de un componente, se aplica como tal y luego comienza a curarse bajo la influencia de humedad o agua. Para acelerar el curado, un componente acelerador que contiene o libera agua y/o un catalizador y/o un agente de curado puede mezclarse en la composición al aplicarse, o la composición, después de la aplicación del mismo, puede entrar en contacto con tal componente acelerador.

Durante el curado, los grupos isocianato reaccionan con los grupos amino bloqueados bajo la influencia de la humedad. Algunos de los grupos isocianato, especialmente los grupos isocianato en exceso respecto de los grupos amino bloqueados, reaccionan unos con otros bajo la influencia de humedad y/o con cualquier otro grupo reactivo presente en la composición, especialmente grupos hidroxilo o grupos amino libres. La totalidad de estas reacciones de grupos isocianato que llevan al curado de la composición también se denomina reticulación.

La humedad requerida para curar la composición de poliuretano curable por humedad preferentemente se mete en la composición mediante difusión del aire (humedad atmosférica). En el proceso, se forma una capa sólida de composición curada («piel») en las superficies de la composición que entran en contacto con el aire. El curado continúa en la dirección de la difusión desde afuera hacia adentro, la piel se vuelve cada vez más espesa y en última instancia abarca toda la composición aplicada. La humedad también puede entrar en la composición adicionalmente o completamente desde uno o más sustratos a los que se aplicó la composición y/o puede venir de un componente acelerador que se mezcla en la composición al aplicarse o entra en contacto con esta después de la aplicación, por ejemplo, mediante pintado o pulverización.

La composición de poliuretano curable por humedad se aplica preferentemente a temperatura ambiente, especialmente en el intervalo de alrededor de -10 a 50 °C, preferentemente en el intervalo de -5 a 45 °C, más preferentemente en el intervalo de 0 a 40 °C.
La composición de poliuretano curable por humedad preferentemente se cura igualmente a temperatura ambiente.

La composición de poliuretano curable por humedad tiene un tiempo de procesamiento prolongado (tiempo abierto) y un curado rápido.
«Tiempo abierto» se refiere al período de tiempo durante el cual la composición puede procesarse o reprocesarse después de la aplicación sin que se pierda su capacidad de funcionamiento. En el caso de una composición de un componente, el tiempo abierto se ha excedido cuando se ha formado una piel, si no antes.
La «velocidad de curado» se refiere al grado de formación de polímero en la composición dentro de un período de tiempo dado después de la aplicación, por ejemplo, determinando el grosor de la piel formada.

La reticulación libera el aldehído utilizado para el bloqueo de los grupos amino. Si el aldehído es en gran parte no volátil e inodoro, permanecerá en su mayor parte en la composición curada y actuará como plastificante.

Se da preferencia al uso de la composición de poliuretano curable por humedad como adhesivo elástico o sellador elástico o revestimiento elástico.

La composición de poliuretano curable por humedad como adhesivo y/o sellador es especialmente adecuada para aplicaciones de unión y sellado en la industria de la construcción y fabricación o en una construcción de vehículos motorizados, especialmente para unión de parqué, ensamblaje, unión de componentes instalables, unión de módulos, unión de paneles, sellado de uniones, sellado de carrocería, sellado de costuras o sellado de cavidades.
Las uniones elásticas en la construcción de vehículos motorizados son, por ejemplo, la unión de partes como cubiertas plásticas, tiras de recorte, bridas, guardabarros, cabinas de conductores u otros componentes instalables a la estructura pintada de un vehículo

motorizado, o la unión de paneles a la estructura del vehículo, donde los vehículos motorizados son especialmente automóviles, camiones, ómnibus, vehículos de rieles o barcos.

La composición de poliuretano curable por humedad es especialmente adecuada como sellador para el sellado elástico de todo tipo de uniones, costuras o cavidades especialmente de uniones en la construcción como uniones de expansión o uniones de conexión entre componentes estructurales, o de uniones de piso en ingeniería civil. Un sellador con propiedades flexibles y alta flexibilidad en frío es particularmente adecuado especialmente para el sellado de uniones de expansión en estructuras construidas.

Como revestimiento, la composición de poliuretano curable por humedad es especialmente adecuada para la protección y/o para el sellado de estructuras construidas o partes de las mismas, especialmente para balcones, terrazas, techos, especialmente techos planos o áreas de techos ligeramente inclinados o jardines de techos, o en interiores de edificios debajo de azulejos o placas de cerámica en cuartos húmedos o cocinas, o en bandejas de recolección, conductos, pozos, silos, tanques o sistemas de tratamiento de aguas residuales.

También se puede usar con fines de reparación como sello o revestimiento, por ejemplo, de membranas de techo con filtraciones o revestimientos de pisos que ya no cumplen su objetivo o como un compuesto de reparación para sellos en spray altamente reactivos.

La composición de poliuretano curable por humedad puede formularse de manera que tenga una consistencia pastosa con propiedades estructuralmente viscosas. Una composición de este tipo se aplica por medio de un dispositivo adecuado, por ejemplo, de cartuchos, barriles o latones comerciales, por ejemplo, en la forma de una perla, que puede tener un área de sección transversal básicamente redonda o triangular.

La composición de poliuretano curable por humedad también puede formularse de manera que sea fluida y «autonivelante» o solo un poco tixotrópica y puede verterse para la aplicación. Como revestimiento, por ejemplo, posteriormente puede distribuirse en forma plana hasta lograr el espesor deseado de capa, por ejemplo, por medio de un rodillo, una barra de deslizamiento, un aplicador dentado o una espátula. En un funcionamiento, típicamente se aplica un espesor de capa en el intervalo de 0,5 a 3 mm, especialmente 1,0 a 2,5 mm.

Los sustratos adecuados que pueden unirse o sellarse o recubrirse con la composición de poliuretano curable por humedad son especialmente

- vidrio, cerámica de vidrio, hormigón, mortero, solado de cemento, fibrocemento, especialmente tablas de fibrocemento, ladrillo, teja, yeso, especialmente tablas de yeso o solado anhídrido, o piedra natural tal como granito o mármol;
- compuestos de reparación o nivelación con base en PCC (mortero de cemento modificado con polímero) o ECC (mortero de cemento modificado con resina de epoxi);
- metales o aleaciones como aluminio, cobre, hierro, acero, metales no férricos, inlcuyendo metales con acabado de superficie o aleaciones como metales cromados o galvanizados;
- asfalto o betún;
- cueros, textiles, papel, madera, materiales de madera enlazados con resina, como resinas de epoxi, melamina o fenólicas, por ejemplo, compuestos de resina/textiles u otros materiales llamados compuestos poliméricos;
- plásticos como PVC rígido y flexible, policarbonato, poliestireno, poliéster, poliamida, PMMA, ABS, SAN, resinas de epoxi, resinas fenólicas, PUR, POM, TPO, PE, PP, EPM o EPDM, en cada caso no tratados o con la superficie tratada, por ejemplo, por medio de plasma, corona o llamas;
- plásticos reforzados con fibra, como plásticos reforzados con fibra de carbono (CFP), plásticos reforzados con fibra de vidrio (GFP) o compuestos de moldeo de lámina (SMC);
- espumas de aislamiento, especialmente hechas de EPS, XPS, PUR, PIR, lana de roca, lana de vidrio o vidrio espumoso;
- sustratos recubiertos o pintados, especialmente azulejos pintados, hormigón recubierto, metales recubiertos con polvo o aleaciones o láminas de metal pintadas;
- pinturas o barnices, especialmente capas superiores automotrices.

De ser necesario, los sustratos pueden tratarse previamente antes de la aplicación, especialmente por métodos de limpieza física y/o química o la aplicación de un activador o un cebador.

Es posible unir y/o sellar dos sustratos idénticos o dos sustratos diferentes.

La invención proporciona además un método de unión o sellado, que comprende las etapas de

(i) aplicar la composición de poliuretano curable por humedad del uso de la invención
   - a un primer sustrato y poner en contacto la composición con un segundo sustrato dentro del tiempo abierto de la composición, o
   - a un primer y segundo sustrato y unir los dos sustratos dentro del tiempo abierto de la composición, o
   - entre dos sustratos,

(ii) curar la composición por contacto con la humedad.

La invención proporciona además un método de revestimiento o sellado, que comprende las etapas de

(i) aplicar la composición de poliuretano curable por humedad del uso de la invención a un sustrato,

(ii) curar la composición por contacto con la humedad.

La aplicación y curado de la composición de poliuretano curable con humedad o el método de unión o sellado o el método de revestimiento o sellado proporciona un artículo unido o sellado o revestido con la composición. Este artículo puede ser una estructura construida o una parte de esta, especialmente una estructura construida en ingeniería civil por encima o debajo del suelo, un puente, un techo, una escalera o una fachada, o puede ser un bien industrial o un bien de consumo, especialmente una ventana, una tubería, un aspa de motor de una turbina de viento, un electrodoméstico o un medio de transporte tal como, especialmente, un automóvil, un ómnibus, un camión, un vehículo de riel, un barco, un avión o un helicóptero o un componente instalable de estos.

Por lo tanto, la invención proporciona además un artículo obtenido a partir del método descrito de unión o sellado o del método descrito de revestimiento o sellado.

La composición de poliuretano curable por humedad obtenida del uso de la invención tiene propiedades ventajosas. Puede manipularse de forma segura incluso sin precauciones especiales de seguridad y puede venderse en muchos países sin etiquetado de peligro en relación con el contenido de diisocianato monomérico, tiene una buena estabilidad en

almacenamiento y una excelente procesabilidad. En contacto con la humedad, se cura rápida y confiablemente para proporcionar un material de alta elasticidad y extensibilidad, alta resistencia, baja pegajosidad residual, buenas propiedades de unión y alta estabilidad a las influencias del clima. Por lo tanto, también es especialmente adecuada para aplicaciones expuestas al aire libre en la construcción o en la industria, por ejemplo, en techos, edificios de gran altura o barcos.

Ejemplos

En la presente, a continuación, se presentan ejemplos de trabajo que intentan elucidar la invención descrita. La invención obviamente no se encuentra limitada a los ejemplos de trabajo descritos.

«Condiciones climáticas estándar» («SCC», por sus siglas en inglés) hace referencia a una temperatura de 23± 1 °C y una humedad del aire relativa de 50 ±5 %.

A menos que se indique lo contrario, los productos químicos utilizados fueron de Sigma-Aldrich.

<u>Preparación de polímeros que contienen grupos isocianato:</u>

La **viscosidad** se midió con un viscómetro de placa de cono Rheotec RC30 con termostato (diámetro de cono de 25 mm, ángulo de cono 1°, distancia de la punta del cono a la placa 0,05 mm, velocidad de corte 10 s^{-1}).

El contenido de diisocianato monomérico se determinó mediante HPLC (detección mediante matriz de fotodiodos; acetato de sodio/acetonitrilo 0,04 M como fase móvil) después de una derivación previa mediante N-propil-4-nitrobencilamina.

Polímero P-1:

780,0 g de Desmophen® 5031 BT (triol de polioxipropileno terminado con óxido etileno iniciado con glicerol, índice de OH 28,0 mg KOH/g, funcionalidad OH de alredadeor de 2,3; de Covestro) y 220 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (Vestanat® IPDI, de Evonik) se convirtió en presencia de 0,01 g de dilaurato de dibutilestaño mediante un método conocido a 80 °C en un polímero de polieteruretano con un contenido de NCO de 6,4 % en peso, una viscosidad de 4,1 Pa·s a 20 °C y un contenido de IPDI monomérico de alrededor de 12 % en peso.

Posteriormente, los constituyentes volátiles, especialmente la mayoría del IPDI monomérico, se eliminaron por destilación en un evaporador de recorrido corto (temperatura de la camisa 160 °C, presión de 0,1 a 0,005 mbar). El polímero de poliéteruretano así obtenido tenía un contenido de NCO de 1,9 % en peso, una viscosidad de 8,2 Pa·s a 20 ºC y un contenido de IPDI monomérico de 0,02 % en peso.

Polímero P-2:

725 g de Desmophen® 5031 BT (triol de polioxipropileno terminado con óxido etileno iniciado con glicerol, índice de OH 28,0 mg KOH/g, funcionalidad OH de aproximadamente 2,3; de Covestro) y 275 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano (Desmodur® 44 MC L, de Covestro) se convirtieron mediante un método conocido a 80 °C en un polímero de polieteruretano con un contenido de NCO del 7,6 % en peso, una viscosidad de 6,5 Pa·s a 20 °C y un contenido de 4,4'-diisocianato de difenilmetano monomérico de aproximadamente 20 % en peso.
Posteriormente, los constituyentes volátiles, especialmente la mayoría del 4,4'-diisocianato de difenilmetano monomérico, se eliminaron por destilación en un evaporador de recorrido corto (temperatura de la camisa 180 °C, presión de 0,1 a 0,005 mbar, temperatura de condensación 47 °C). El polímero de poliéteruretano así obtenido tenía un contenido de NCO de 1,7 % en peso, una viscosidad de 19 Pa·s a 20 ºC y un contenido de 4,4'-diisocianato de difenilmetano monomérico de 0,04 % en peso.

Polímero R-1:

894,5 g de Desmophen® 5031 BT (triol de polioxipropileno terminado con óxido etileno iniciado con glicerol, índice de OH 28,0 mg KOH/g, funcionalidad OH de 2,3; de Covestro) y 105,0 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (Vestanat® IPDI, de Evonik) se convirtieron en presencia de 0,01 g de dilaurato de dibutilestaño mediante un método conocido a 80 °C en un polímero de polieteruretano con un contenido de NCO de 1,9 % en peso y un contenido de IPDI monomérico de aproximadamente 1,4 % en peso.

Polímero R-2:

685 g de Voranol® CP 4755 (triol de polioxipropileno terminado con óxido etileno iniciado con glicerol, índice de OH 35,0 mg KOH/g, funcionalidad OH de 2,4; de Dow), 115 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano (Desmodur® 44 MC L, de Covestro) y 200 g de ftalato

de diisodecilo se convirtieron mediante un método conocido a 80 °C en un polímero de poliéteruretano con un contenido de NCO de 1,9 % en peso y un contenido de 4,4'-diisocianato de difenilmetano monomérico de aproximadamente 2,1 % en peso.

Los polímeros **P-1** y **P-2** son polímeros de la invención que contienen grupos isocianato y tienen un bajo contenido de diisocianato monomérico. Los polímeros **R-1** y **R-2** son polímeros preparados convencionalmente que contienen grupos isocianato y tienen un contenido de diisocianato monomérico mucho más alto, y sirven para comparación.

Preparación de aminas bloqueadas:

El valor de amina (incluyendo los grupos aldimino y oxazolidino) se determinó por medio de titulación (con 0,1N $HClO_4$ en ácido acético frente a violeta cristal).

Aldimina A1: N, N'-Bis(2,2-dimetil-3-lauroiloxipropiliden)-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina

Inicialmente se cargaron 100,0 g (0,35 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal en un matraz de fondo redondo en una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadió 27,9 g (0,16 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (Vestamin® IPD, de Evonik) con buena agitación y después los componentes volátiles se eliminaron a 80 °C y una presión reducida de 10 mbar. Se obtuvo un líquido incoloro con un valor de amina de 153 mg KOH/g, correspondiente a un peso equivalente de aldimina calculado de 367 g/mol.

Aldimina A2:

100,00 g de una mezcla de reacción fraccionada que contiene principalmente 4-(alquil C_{10-14})benzaldehídos ramificados (obtenidos a partir de la formilación, catalizada por medio de $HF-BF_3$, de alquilbenceno C_{10-14}, peso equivalente de aldehído promedio 290 g/eq) se cargó inicialmente en un matraz de fondo redondo en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió 27,86 g de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (Vestamin® IPD, de Evonik) mientras se agitaba, y luego los componentes volátiles se eliminaron a 80 °C y una presión reducida de 10 mbar. Se obtuvo un líquido inodoro de color amarillo pálido con un valor de amina de 150 mg de KOH/g, correspondiente a un peso equivalente de aldimina calculado de 374 g/mol.

Aldimina A3: N,N'-Bis(2,2-dimetil-3- N-morfolino)propilideno)-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina

Inicialmente se cargaron 100,0 g (0,58 mol) de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)propanal en un matraz de fondo redondo en una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadió 47,4 g (0,28 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (Vestamin® IPD, de Evonik) con buena agitación y después los componentes volátiles se eliminaron a 80 °C y una presión reducida de 10 mbar. Se obtuvo un líquido incoloro con un valor de amina de 227 mg de KOH/g, correspondiente a un peso equivalente de aldimina calculado de 247 g/mol.

Aldimina A4: N,N'-Bis(2,2-dimetil-3-acetoxipropiliden)-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina

Inicialmente se cargaron 100,0 g (0,69 mol) de 2,2-dimetil-3-acetoxipropanal en un matraz de fondo redondo en una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadió 56,2 g (0,33 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (Vestamin® IPD, de Evonik) con buena agitación, a continuación, los componentes volátiles se eliminaron a 80 °C y una presión reducida de 10 mbar. Se obtuvo un líquido incoloro con un valor de amina de 263 mg de KOH/g, correspondiente a un peso equivalente de aldimina calculado de 213 g/mol.

Aldimina A5: N,N'-Bis(2,2-dimetil-3-lauroiloxipropilideno)hexileno-1,6-diamina

Inicialmente se cargaron 100,0 g (0,35 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal en un matraz de fondo redondo en una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadió 26,5 g (0,16 mol) de una solución de hexano-1,6-diamina (70 % en peso en agua) con buena agitación y luego los constituyentes volátiles se eliminaron a 80 °C y una presión reducida de 10 mbar. Se obtuvo un líquido incoloro con un valor de amina de 160 mg KOH/g, correspondiente a un peso equivalente de aldimina calculado de 351 g/mol.

Oxazolidina A6: Bisoxazolidina

A una carga inicial de 63,09 g (0,6 mol) de dietanolamina en un matraz de fondo redondo se le añadieron 178,09 g de una mezcla de reacción fraccionada que contenía principalmente 4-(alquilo C_{10-14})benzaldehídos ramificados (obtenidos de la formilación, catalizada por medios de HF-BF_3, de alquilbenceno C_{10-14}, peso equivalente de aldehído promedio 290 g/eq) y 0,50 g de ácido salicílico, y la mezcla de reacción se agitó a 80 °C a presión reducida hasta que se eliminó toda el agua. Se obtuvo un líquido amarillento con

un valor de amina de 141,6 mg de KOH/g. (= monooxazolidina hidroxilo funcional, intermedio)

Se cargaron inicialmente 37,80 g de la monooxazolidina hidroxilo funcional así obtenida en un matraz de fondo redondo en una atmósfera de nitrógeno y se calentó. A 80 ºC, se añadieron gota a gota 8,33 g de 1,6-diisocianato de hexano y luego la mezcla se agitó a 80 ºC hasta que ya no se detectaron grupos isocianato por medio de espectroscopía IR. Se obtuvo un aceite amarillo muy viscoso, líquido a temperatura ambiente y con un valor de amina de 116,4 mg KOH/g, que corresponde a un peso equivalente calculado para los grupos oxazolidino de 482 g/mol.

Composiciones de poliuretano curables por humedad:

Composiciones C-1 a C-10:

Para cada composición, los ingredientes especificados en la tabla 1 se mezclaron en las cantidades especificadas (en partes en peso) por medio de un mezclador planetario a presión reducida y con exclusión de humedad y se almacenaron con exclusión de humedad.

La ***pasta espesante*** se produjo calentando suavemente una carga inicial de 300 g de ftalato de diisodecilo y 48 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano (Desmodur® 44 MC L, de Covestro) en un mezclador de vacío y luego agregando lentamente 27 g de monobutilamina gota a gota mientras se agita vigorosamente. La pasta resultante se agitó durante una hora más a presión reducida mientras se enfriaba.

Cada composición se evaluó de la siguiente manera:

El olor se evaluó oliendo con la nariz a una distancia de 2 cm de las películas recién producidas. «Sí» significa que un olor era claramente perceptible. «No» significa que no se pudo percibir olor.

Una medida determinada para el tiempo de procesamiento (tiempo abierto) fue el tiempo de formación de piel (**ST**, por sus siglas en inglés). Con este propósito, se aplicaron unos pocos gramos de la composición al cartón en una capa con alrededor de 2 mm de espesor y, en condiciones climáticas estándar, se determinó, mediante un golpeteo suave de la composición con una pipeta de LDPE, el tiempo hasta que por primera vez no aparecieron residuos en la pipeta. «Sin cura» significa que no se formó piel en 3 días.

La dureza Shore A se determinó según DIN 53505 en muestras de prueba curadas en condiciones climáticas estándar durante 3 d, 7 d, 11 d, 14 d, 21 d y 28 d.

La pegajosidad de la superficie se evaluó en las muestras de prueba Shore A que se habían curado en condiciones climáticas estándar durante 7 días.

Para la determinación de las propiedades mecánicas, cada composición se prensó entre dos papeles de impresión por transferencia recubiertos de cera para dar una película de 2 mm de espesor y se almacenó en condiciones climáticas estándar durante 7 días. Después de retirar los papeles encerados, se perforaron de la película algunas mancuernas con una longitud de 75 mm con una longitud de barra de 30 mm y un ancho de barra de 4 mm, y se probaron según DIN EN 53504 a una velocidad de deformación 200 mm/min para medir la resistencia a la tracción («**TS**», por sus siglas en inglés), alargamiento a la rotura («**EaB**») y módulo de elasticidad («**MoE**», por sus siglas en inglés; al 0,5-5 % de alargamiento).

Para determinar la resistencia de una unión adhesiva, se determinó la resistencia al cizallamiento por solape (**LSS**, por sus siglas en inglés) en vidrio. Para este propósito, las muestras de prueba fueron producidas por la unión de dos placas de vidrio que fueron desengrasadas con isopropanol y pretratadas con Sika® Aktivator 100 (de Sika Schweiz) de tal manera que la unión adhesiva solapada tenía unas dimensiones de 12 x 25 mm y un espesor de 4 mm y las placas de vidrio sobresalían en los extremos superiores. Después de almacenar los cuerpos compuestos en condiciones climáticas estándar durante 7 d, se probó la resistencia al cizallamiento por solape según DIN EN 1465 a una velocidad de deformación de 20 mm/min.

Los resultados se registran en la Tabla 1.

Los ejemplos etiquetados **(Ref.)** son ejemplos comparativos.

Composición	**C-1 (Ref.)**	**C-2 (Ref.)**	**C-3 (Ref.)**	**C-4**	**C-5**	**C-6**	**C-7 (Ref.)**
Polímero **P-1**	30,0	30,0	-	30,0	30,0	30,0	-
Polímero **R-1**	-	-	30,0	-	-	-	30,0
Pasta espesante	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Tiza[1]	38,0	38,0	38,0	38,0	38,0	38,0	38,0

DIDP[2]	6,6	5,0	5,0	2,2	2,6	4,0	3,85
Aldimina	-	-	-	**A1** 4,3	**A2** 3,9	**A3** 2,5	**A3** 2,65
Oxazolidina **A6**	-	-	-	-	-	-	-
SA solución[3]	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DBTDL soln.[4]	-	2,0	2,0	-	-	-	-
Olor	no	no	no	no	no	no	no
ST	sin cura	40 h	10 h	2,5 h	8 h	1,5 h	1 hora
Shore A 3d SCC 7d SCC 11d SCC 14d SCC 21d SCC 28 d SCC	n. d.	 14 31 33 33 33 33	 20 36 36 36 36 36	 10 18 23 25 28 31	 10 18 23 25 27 28	 15 21 25 27 31 31	 31 36 41 42 43 44
Superficie	n. d.	un poco pegajoso	no pegajoso	no pegajoso	no pegajoso	no pegajoso	no pegajoso
TS [MPa] EaB [%] MoE [MPa]	n. d.	1,2 555 1,4	1,4 623 1,7	2,1 1025 1,1	2,7 969 1,2	2,3 921 1,1	2,9 842 2,3
LSS [MPa]	n. d.	0,7	0,9	0,7	1,1	0,9	1,5

Tabla 1: Composición y propiedades de **C-1** a **C-10**.

«Nd» significa «no determinado» (sin curado)

[1] Omyacarb® 5 GU (de Omya)

[2] ftalato de diisodecilo

[3] 5 % en peso de ácido salicílico en adipato de dioctilo

[4] 4 % en peso de dilaurato de dibutilestaño en ftalato de diisodecilo

Composición	**C-8**	**C-9**	**C-10**
Polímero **P-1**	30,0	30,0	30,0
Polímero **R-1**	-	-	-
Pasta espesante	25,0	25,0	25,0
Tiza[1]	38,0	38,0	38,0
DIDP[2]	4,3	2,4	1,5
Aldimina	**A4** 2,2	**A5** 4,1	-
Oxazolidina **A6**	-	-	5,0
SA solución[3]	0,5	0,5	0,5
DBTDL soln.[4]	-	-	-
Olor	sí	no	no
ST	2,5 h	1,5 h	1 hora
Shore A 3d SCC	12	10	20
7d SCC	24	15	21
11d SCC	24	19	26
14d SCC	27	21	29
21d SCC	30	25	32
28 d SCC	32	27	35
Superficie	no pegajoso	no pegajoso	no pegajoso
Resistencia a la tracción [MPa]	2,2	1,5	1,6
Alargamiento a la rotura [%]	961	998	656
MoE [MPa]	1,1	0,7	0,6
LSS [MPa]	1,4	0,8	0,9

Tabla 1: (continuación)

La Tabla 1 muestra las propiedades de las composiciones a base de isoforona diisocianato, que tienen una estabilidad a la luz muy alta. En el caso de estos sistemas, debido a que el diisocianato de isoforona tiene impedimentos estéricos, es alifático y, por lo tanto, reacciona relativamente lento, el desafío es lograr un curado confiable para producir un material que tenga una superficie libre de pegajosidad y buenas propiedades mecánicas. La comparación de las composiciones de referencia **C-2** (bajo contenido de diisocianato monomérico, sin amina bloqueada) y **C-3** (alto contenido de diisocianato monomérico, sin amina bloqueada) muestra que **C-2**, debido a la falta de diisocianatos monoméricos, exhibe un curado significativamente más lento de nuevo y una superficie pegajosa. Por el contrario, la comparación de la composición de la invención **C-6** (bajo contenido de diisocianato monomérico, aldimina **A-3**) con la composición de referencia **C-7** (alto contenido de diisocianato monomérico, aldimina **A-3**) muestra que la composición de la invención **C-6** se cura casi igualmente rápido para producir un material no pegajoso. Por lo tanto, el uso de la invención permite composiciones muy estables a la luz sin obligación de etiquetado que, debido a la alta estabilidad a la luz y la superficie sin pegajosidad, son particularmente adecuadas para su uso en aplicaciones exteriores particularmente expuestas, por ejemplo, en barcos.

Para determinar la estabilidad térmica, algunas de las mancuernas perforadas como se describe anteriormente se almacenaron en un horno de circulación de aire a 80 °C o 90 °C o 100 °C durante 7 días, luego se enfriaron a temperatura ambiente y se probaron como se describe anteriormente para medir la resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y módulo de elasticidad. A los resultados se les añade «**7d 80 °C**» o «**7d 90 °C**» o «**7d 100 °C**».
Los resultados se registran en la Tabla 2.
El ejemplo etiquetado con **(Ref.)** es un ejemplo comparativo.

Composición	**C-2 (Ref.)**	**C-5**	**C-8**	**C-10**
7d 80 °C: Resistencia a la tracción	1,6	2,8	3,3	1,5

[MPa] Alargamiento a la rotura [%] MoE [MPa]	786 1,7	805 2,6	833 2,8	256 4,5
7d 90 °C: Resistencia a la tracción [MPa] Alargamiento a la rotura [%] MoE [MPa]	líquido	3,1 900 1,5	3,2 845 1,7	1,4 307 3,6
7d 100 °C: Resistencia a la tracción [MPa] Alargamiento a la rotura [%] MoE [MPa]	líquido	1,0 990 1,0	no determinado	1,2 367 2,7

Tabla 2: Estabilidad térmica de **C-2 (Ref.)**, **C-5**, **C-8** y **C-10**.

La Tabla 2 muestra la estabilidad térmica limitada de la composición de referencia **C-2**, probablemente debido al alto contenido de catalizador de estaño.

Composiciones C-11 a C-14:

Para cada composición, los ingredientes especificados en la tabla 3 se mezclaron en las cantidades especificadas (en partes en peso) por medio de un mezclador planetario a presión reducida y con exclusión de humedad y se almacenaron con exclusión de humedad.

La ***pasta espesante*** se produjo como se describe para **C-1**.

Cada composición se evaluó de la siguiente manera:

Como medida de la estabilidad en almacenamiento, se determinó la **fuerza de expresión** de la composición después del almacenamiento almacenando un cartucho cerrado en

cada caso a temperatura ambiente durante 7 días o a 60 °C en un horno de circulación de aire durante 7 días, y luego midiendo la fuerza de expresión mediante un dispositivo de expresión (Zwick/Roell Z005). Para ello, se abrió el cartucho, luego de haber sido acondicionado en condiciones climáticas estándar durante 12 horas, se atornilló al cartucho una boquilla de 3 mm de diámetro interno y luego se aplicó la fuerza necesaria para expresar la composición a través de la boquilla a una velocidad de expresión de 60 mm/min. El valor informado es el promedio de las fuerzas que se midieron después de una distancia de expresión de 22 mm, 24 mm, 26 mm y 28 mm. A los resultados se les añade «7d RT» o «7d 60 ºC» según la forma de almacenamiento del cartucho cerrado.

Como medida del tiempo de procesamiento (tiempo abierto), se determinó el **tiempo de formación de piel** como se describe para la composición **C-1**.

La dureza Shore A se determinó según DIN 53505 en muestras de prueba curadas en condiciones climáticas estándar durante 1 d, 2 d y 7 d.

Para la determinación de la **resistencia a la tracción**, **alargamiento a la rotura**, módulo de elasticidad de 0,5-50 % de alargamiento (**“MoE 50 %**”) y **resistencia a la propagación del desgarro**, se produjeron y ensayaron muestras de prueba como se describe para la composición **C-1**.

Para la determinación de la resistencia de la unión adhesiva, se determinó la resistencia al cizallamiento por solape (**LSS**) sobre vidrio después del almacenamiento de las muestras compuestas en condiciones climáticas estándar durante 14 d, como se describe para la composición **C1**. Como medida de la estabilidad frente al calor y la hidrólisis de la unión, se almacenaron adicionalmente más muestras compuestas en un horno de circulación de aire a 90 °C durante 7 días o a 70 °C/100 % de humedad relativa durante 7 días, enfriadas bajo condiciones climáticas estándar y probadas de la misma manera. A los resultados se les agrega «14d SCC» o «7d 90 °C» o «7d 70/100».

Se determinó **60 % de tensión de tracción** (al 60 % de alargamiento) y **100 % de tensión de tracción** (a 100 % de alargamiento) con muestras de prueba de hormigón (pretratadas con Sika® Primer 3N, de Sika Schweiz) a 23 °C según DIN EN 28339, Método A.

Los resultados se registran en la Tabla 3.

Los ejemplos etiquetados **(Ref.)** son ejemplos comparativos.

Composición	**C-11**	**C-12 (Ref.)**	**C-13 (Ref.)**	**C-14 (Ref.)**
Polímero P-2	25,00	25,00	-	-
Polímero R-2	-	-	25,00	25,00
Aldimina **A1**	0,90	-	1,0	-
Pasta espesante	23,00	23,00	23,00	23,00
Tiza[1]	40,00	40,00	42,50	42,50
Dióxido de titanio	5,00	5,00	5,00	5,00
Ftalato de diisodecilo	4,00	6,40	1,40	3,90
Epoxisilano[2]	0,50	0,50	0,50	0,50
Solución de ácido salicílico [3]	1,50	-	1,50	-
Dilaurato de dibutilestaño	0,01	0,01	0,01	0,01
isocianato de p-toluenosulfonilo	0,10	0,10	0,10	0,10
Fuerza de expresión [N] 7d RT (Boquilla de 3 mm) 7d 60 °C	640 815	665 1205	1111 1930	1174 1925
Tiempo de formación de piel [min]	80	65	65	40
Shore A 1d SCC 2d SCC 7d SCC	30 37 38	35 40 42	36 45 46	49 52 53
Resistencia a la tracción [MPa] Alargamiento a la rotura [%] Módulo de elasticidad al 50 % [MPa]	1,62 620 1,13	1,57 560 1,46	1,86 530 1,69	1,80 380 2,16
Resistencia a la propagación de desgarro [N/mm]	7,1	7,2	7,4	7,6

LSS [MPa]	14d SCC	0,84	0,94	1,12	1,19
	7 días 90 °C	0,98	0,94	1,15	1,29
	7d 70/100	0,84	0,94	1,05	1,19
Tensión de tracción [MPa]	60 %	0,65	0,83	0,94	1,22
	100%	0,72	0,84	0,97	se desgarra

Tabla 3: Composición (en partes en peso) y propiedades de **C-11** a **C-14**.

[1] Omya BSH® - OM (de Omya)

[2] 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano

[3] 5 % en peso de ácido salicílico en adipato de dioctilo

La Tabla 3 muestra las propiedades de las composiciones a base de 4,4'-diisocianato de difenilmetano que tienen un curado rápido debido a su alta reactividad. No obstante, el desafío en la presente es lograr una buena estabilidad en almacenamiento y procesabilidad. La composición de la invención **C-11** (bajo contenido en diisocianato monomérico, aldimina **A1**) muestra una excelente estabilidad en almacenamiento junto con muy buena procesabilidad (pequeño aumento de la fuerza de expresión después de 7d 60 °C junto con un valor de fuerza de expresión bajo), mientras que las composiciones de referencia **C-12** (bajo contenido de diisocianato monomérico, sin amina bloqueada), **C-13** (alto contenido de diisocianato monomérico, aldimina **A1**) y **C-14** (alto contenido de diisocianato monomérico, sin amina bloqueada) muestran todos un gran aumento en la fuerza de expresión después del almacenamiento a 60 °C durante 7 días y, por lo tanto, una estabilidad en almacenamiento claramente peor.