POLÍMERO QUE CONTIENE GRUPOS ISOCIANATO CON UN BAJO CONTENIDO DE DIISOCIANATOS MONOMÉRICOS

Campo técnico

La invención se refiere a polímeros que tienen un bajo nivel de monómeros para composiciones de poliuretano de curado por humedad y al uso de estos como adhesivos, selladores y revestimientos elásticos.

Estado de la técnica

Las composiciones de poliuretano que se reticulan mediante la reacción de los grupos isocianato con la humedad o el agua y se curan para dar elastómeros se utilizan especialmente como adhesivos, selladores o revestimientos 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 suelos o como selladores 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, por encima de una concentración de 0,1 % en peso, deben estar provistas de símbolos de peligro y mensajes de advertencia en la etiqueta y en las hojas de datos, y en algunos países están sujetas a regulaciones con respecto a la venta y 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 intercambiar diisocianatos monoméricos simétricos por asimétricos, por ejemplo 4,4'-diisocianatos de difenilmetano por 2,4'-diisocianato de difenilmetano o 2,4-diisocianatos de tolileno, con el fin de reducir la proporción de reacciones de extensión de cadena y así lograr una viscosidad más baja del polímero. Sin embargo, los polímeros que contienen grupos isocianato que se preparan de esta manera son mucho menos reactivos. Conducen a un curado lento, y hay una clara

disminución en las resistencias mecánicas alcanzadas en los productos en comparación con los basados en diisocianatos simétricos.

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 solo tienen una estabilidad de 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 ruta más atractiva para polímeros que contienen grupos isocianato que tienen un bajo contenido de diisocianato monomérico es utilizar 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 contenido de diisocianato monomérico residual bajo. Esta ruta es particularmente fácil de realizar con diisocianatos monoméricos de bajo peso molecular tales como diisocianato de hexano. Sin embargo, los polímeros preparados por esta vía también tienen desventajas en los productos, especialmente un curado más lento, deficiencias en la acumulación de adhesión a los sustratos y una elasticidad reducida luego del curado.

Los polímeros a base de diisocianatos monoméricos aromáticos son especialmente adecuados para adhesivos, selladores y recubrimientos elásticos, ya que conducen a un curado rápido y una alta resistencia junto con una alta extensibilidad y elasticidad. El 4,4'-diisocianato de difenilmetano da resultados particularmente buenos. Sin embargo, esto es particularmente difícil de eliminar mediante destilación debido a su baja presión de vapor, especialmente de polímeros de alto peso molecular.

Se conocen polímeros a base de diisocianatos monoméricos aromáticos que contienen grupos isocianato y tienen un nivel de monómero reducido mediante destilación, por ejemplo, por el documento estadounidense 5,703,193, donde los polímeros a base de poli(1,4-butilenoxi)dioles y que tienen un peso molecular medio de aproximadamente 1000 a 2000 g/mol se curan con butano-1,4-diol como agente de curado a 100 °C para dar elastómeros, o del documento WO 2011/051019, donde los polímeros basados en dioles de propilenglicol que tienen un peso molecular promedio de aproximadamente 400 a 1000 g/mol se utilizan como adhesivos de curado por humedad para madera de haya. Sin embargo, tales polímeros lineales de cadena corta no son adecuados para su

uso en composiciones de poliuretano de curado por humedad que tienen alta extensibilidad y elasticidad.

El documento EP 1,237,967 describe polímeros lineales de cadena algo más larga que se han liberado de monómeros y están basados en 4,4'-diisocianato de difenilmetano. En el ejemplo 7, un poliéter diol que tiene un peso molecular medio de 3000 g/mol se hace reaccionar con un exceso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano y se libera en gran medida de monómero mediante destilación, y en el ejemplo 24 se cura con una diamina aromática a 100 °C. Sin embargo, cuando se cura con humedad, este polímero conduce a una extensibilidad y elasticidad inadecuadas.

En el documento estadounidense 5,821,316, en el ejemplo 5, se hace reaccionar una mezcla de poliol que comprende un poliéter triol que tiene un peso molecular medio de 3000 g/mol con diisocianato de tolileno, se libera en gran medida de monómero por medio de destilación y se cura con una diamina aromática a 75 ºC. Sin embargo, cuando se cura con humedad, este polímero cura solo lentamente y conduce igualmente a una extensibilidad y elasticidad inadecuadas.

El documento EP 1,746,117 describe, en la tabla 2, un polímero libre de monómeros con un contenido de NCO del 2,0 % en peso, referido al 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y un poliéter triol con una funcionalidad OH de 2,7 y un índice de OH de 28 mg KOH/g. Un polímero de este tipo es adecuado en principio como base para selladores y adhesivos de poliuretano elásticos de un componente, pero todavía necesita mejoras en relación con la extensibilidad y la resistencia a la propagación del desgarro de los productos que se pueden obtener con este.

Compendio de la invención

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un polímero que contenga grupos isocianato y que tenga un bajo contenido de diisocianato monomérico que sea adecuado para la producción de composiciones de poliuretano de curado por humedad que se puedan manipular de forma segura sin precauciones especiales de seguridad y que se puedan vender en muchos países sin etiquetado de peligro, que curen rápidamente para dar un material elástico de alta calidad, no pegajoso, de alta extensibilidad y adecuados para su uso como adhesivos, selladores y recubrimientos elásticos.

Este objeto se logra mediante un polímero como se describe en la reivindicación 1. El polímero se basa en diisocianatos monoméricos aromáticos, especialmente 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y un poliéter triol que tiene una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 2,2 a 2,6 y un índice de OH en el intervalo de 25 a 32 mg KOH/g. Tiene un contenido de NCO en el intervalo de 1,3 a 1,9 % en peso y un contenido de diisocianato monomérico de no más de 0,5 % en peso.

El polímero de la invención permite composiciones de poliuretano de curado por humedad que tienen un contenido de diisocianato monomérico residual muy bajo y, por lo tanto, pueden manipularse de forma segura sin precauciones especiales de seguridad y muestran propiedades de uso sorprendentemente buenas. Más particularmente, tienen muy buena procesabilidad, que, en el caso de las composiciones pastosas, se manifiesta en una buena expresividad, formación de hilos cortos al retirar el cartucho de aplicación y buena resistencia a la fluencia y, en el caso de las composiciones líquidas, en buena nivelación en la aplicación sobre un área. Tienen un tiempo abierto sorprendentemente largo y, por tanto, son fácilmente procesables incluso en el caso de aplicaciones complejas y/o de gran superficie; sin embargo, curan rápidamente, lo que es extremadamente ventajoso en esta combinación en muchas aplicaciones. En comparación con los productos comerciales sin etiquetado, tienen una flexibilidad al frío sorprendentemente alta, una mejor estabilidad al calor y una mejor resistencia al amarilleo. En comparación con los polímeros correspondientes que contienen grupos isocianato y que tienen un contenido de NCO más alto y/o basados en trioles de poliéter que tienen una funcionalidad OH más alta y/o un índice de OH más alto, además permiten una extensibilidad sorprendentemente alta junto con una alta resistencia a la tracción y una resistencia a la propagación del desgarro sorprendentemente alta. Con exclusión de la humedad, sorprendentemente tienen una buena estabilidad al almacenamiento, a pesar del alto peso molecular del polímero presente y la alta reactividad de los grupos isocianato aromáticos.

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

Formas de llevar a cabo la invención

La invención proporciona un polímero de polieteruretano que contiene grupos isocianato, caracterizado porque

- tiene un contenido de NCO en el intervalo de 1,3 % a 1,9 % en peso, y
- un contenido de diisocianato monomérico no superior al 0,5 % en peso,
- y porque se obtiene de la reacción de al menos un diisocianato aromático monomérico y un poliéter triol que tiene una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 2,2 a 2,6 y un número OH en el intervalo de 25 a 32 mg KOH/g en una relación NCO/OH de al menos 3/1, y posterior eliminación de la mayor parte del diisocianato aromático monomérico mediante un método de separación adecuado.

"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.

Un grupo isocianato "aromático" se refiere a uno enlazado 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 "diisocianato aromático monomérico" se refiere a un diisocianato monomérico que tiene grupos isocianato aromáticos.

Un "polímero de polieteruretano" se refiere a un polímero que tiene grupos éter como unidades repetidas y que además contiene grupos uretano.

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

"Peso molecular" hace referencia a la masa molar (en g/mol) de una molécula o de un residuo de molécula. "Peso molecular promedio" se refiere al peso molecular promedio en número (M_n) de una mezcla polidispersa de moléculas oligoméricas o poliméricas o residuos de moléculas. Se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, por su sigla 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.

Una sustancia o composición se denomina "estable al almacenamiento" o "almacenable" cuando se puede almacenar a temperatura ambiente en un recipiente adecuado durante un período prolongado, típicamente durante al menos 3 meses hasta un máximo de 6 meses o más, sin ningún tipo de cambio en su aplicación o propiedades de uso en un grado de relevancia para su uso como resultado del almacenamiento.

"Temperatura ambiente" hace referencia a una temperatura de 23 °C.

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), abreviado % 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 de la invención también puede denominarse prepolímero de poliuretano.

Preferiblemente, el polímero de la invención tiene un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 5000 a 15 000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente al estándar de poliestireno con tetrahidrofurano como fase móvil, detector de índice de refracción y evaluación desde 200 g/mol.

Más preferiblemente, el peso molecular medio está en el intervalo de 5500 a 12 000 g/mol, especialmente en el intervalo de 6000 a 10 000 g/mol.

Un polímero de este tipo permite composiciones de poliuretano de curado por humedad que tienen una combinación particularmente atractiva de baja viscosidad, tiempo abierto prolongado junto con curado rápido y alta elasticidad y resistencia.

El polímero de la invención tiene preferiblemente un contenido de diisocianato monomérico de no más del 0,3 % en peso, especialmente no más del 0,2 % en peso. Dicho polímero es particularmente adecuado para la producción de adhesivos, selladores y revestimientos elásticos que tienen un contenido de diisocianato monomérico inferior al 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.

Un diisocianato aromático monomérico adecuado es 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 estos con tolileno 2,6-diisocianato (TDI), fenileno 1,4-diisocianato (PDI), 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftaleno 1,5-diisocianato (NDI) o 3,3'-dimetil -4,4'-diisocianatodifenilo (TODI).

Entre estos, se da preferencia al difenilmetano 4,4'-diisocianato o tolileno 2,4-diisocianato o fenileno 1,4-diisocianato.

Un diisocianato aromático monomérico particularmente preferido es el 4,4'-diisocianato de difenilmetano (4,4'-MDI). Este 4,4'-MDI es de una calidad que contiene solo pequeñas fracciones de difenilmetano 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato y es sólido a temperatura ambiente. Permite composiciones de poliuretano de curado por humedad que tienen un curado particularmente rápido y una resistencia particularmente alta junto con una alta extensibilidad y elasticidad.

El 4,4'-MDI se ha destilado preferiblemente y tiene una pureza de al menos 95 %, especialmente al menos 97,5 %.

Un 4,4'-diisocianato de difenilmetano disponible comercialmente de esta calidad es, por ejemplo, Desmodur® 44 MC (de Covestro) o Lupranat® MRSS de ME (de BASF) o Suprasec® 1400 (de Huntsman).

El poliéter triol tiene una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 2,2 a 2,6. Como resultado de su producción, los poliéter trioles comerciales contienen un cierto contenido de monooles, como resultado de lo cual su funcionalidad OH promedio es típicamente algo por debajo de 3. Por tanto, contienen típicamente componentes trifuncionales y monofuncionales.

Las unidades repetidas presentes en el poliéter triol son preferiblemente grupos 1,2-etilenoxi, 1,2-propilenoxi, 1,3-propilenoxi, 1,2-butilenoxi o 1,4-butilenoxi. Se da preferencia a los grupos 1,2-etilenoxi y/o 1,2-propilenoxi.

Más preferiblemente, las unidades repetidas presentes en el poliéter triol son principal o exclusivamente grupos 1,2-propilenoxi. Más particularmente, el poliéter triol, basado en todas las unidades repetidas, tiene del 80 % al 100 % en peso de grupos 1,2-propilenoxi y del 0 % al 20 % en peso de grupos 1,2-etilenoxi.

Más preferiblemente, el poliéter triol, basado en todas las unidades repetidas, tiene del 80 % al 90 % en peso de grupos 1,2-propilenoxi y del 10 % al 20 % en peso de grupos 1,2-etilenoxi. Los grupos 1,2-propilenoxi y los grupos 1,2-etilenoxi forman aquí cada uno especialmente bloques homogéneos, y los bloques poli (1,2-etilenoxi) están en los extremos de la cadena. Tal poliéter triol permite composiciones de poliuretano de curado por humedad que tienen un curado particularmente rápido y una estabilidad térmica particularmente buena.

El poliéter triol tiene preferiblemente un número OH en el intervalo de 25 a 32 mg de KOH/g y, basado en todas las unidades repetidas, tiene 80 % a 90 % en peso de grupos 1,2-propilenoxi y 10 % a 20 % en peso de grupos 1,2-etilenoxi. Un polímero de este tipo permite composiciones de poliuretano de curado por humedad que tienen una combinación particularmente atractiva de baja viscosidad, tiempo abierto prolongado junto con curado rápido y alta elasticidad y resistencia.

El poliéter triol tiene preferiblemente un peso molecular medio M_n en el intervalo de 4000 a 8500 g/mol, en especial 5200 a 7500 g/mol.
El poliéter triol se ha iniciado preferentemente mediante trimetilolpropano o especialmente glicerol.

Tales trioles de poliéter están disponibles comercialmente, por ejemplo como Desmophen® 5031 BT (de Covestro), Voranol® 5815 (de Dow) o Caradol® ET28-03 (de Shell).

El polímero de la invención se obtiene de la reacción de al menos un diisocianato aromático monomérico y el poliéter triol en una relación NCO/OH de al menos 3/1.
La relación NCO/OH 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 a 7/1.
La reacción se lleva a cabo preferiblemente con exclusión de humedad a una temperatura en el intervalo de 20 a 160 °C, especialmente 40 a 140 °C, opcionalmente en presencia de catalizadores adecuados.
Luego 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 aromático monomérico se elimina en un evaporador de recorrido corto con una temperatura de cubierta en el intervalo de 120 a 200 °C y una presión de 0,001 a 0,5 mbar.
En el caso de 4,4'-MDI, que se prefiere como diisocianato aromático monomérico, la separación por destilación es particularmente exigente. Debe asegurarse, por ejemplo, que el condensado no solidifique y bloquee el sistema. Se da preferencia al funcionamiento a una temperatura de cubierta en el intervalo de 160 a 200 °C a 0,001 a 0,5 mbar, y la condensación del monómero eliminado a una temperatura en el intervalo de 40 a 60 °C.
Se da preferencia a hacer reaccionar el diisocianato aromático monomérico con el poliéter triol y posteriormente eliminar la mayor parte del diisocianato monomérico que queda en la mezcla de reacción sin el uso de disolventes o agentes de arrastre.
Se prefiere reutilizar posteriormente el diisocianato monomérico aromático eliminado luego de la reacción, es decir, utilizarlo de nuevo para la preparación de polímero de polieteruretano que contiene grupos isocianato.

Más preferiblemente, el polímero de polieteruretano que contiene grupos isocianato tiene un contenido de NCO en el intervalo de 1,3 % a 1,9 % en peso y un contenido de diisocianato monomérico de no más de 0,3 % en peso, y se obtiene de la reacción de difenilmetano 4,4'-diisocianato con un poliéter triol que tiene una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 2,2 a

2,6, un índice de OH en el intervalo de 25 a 32 mg KOH/g y un contenido de 80 % a 90 % en peso de 1,2-propilenoxi grupos y del 10 % al 20 % en peso de grupos 1,2-etilenoxi, basado en todas las unidades repetidas en el segmento poliéter.

Un polímero de este tipo de polieteruretano que contiene grupos isocianato tiene preferiblemente un peso molecular medio M_n en el intervalo de 6000 a 10 000 g/mol.

Un polímero de este tipo permite composiciones de poliuretano de curado por humedad que tienen una combinación particularmente atractiva de baja viscosidad, tiempo abierto prolongado junto con curado rápido y alta elasticidad y resistencia.

El polímero de la invención tiene preferiblemente una viscosidad a 20 °C de no más de 50 Pa·s, especialmente no más de 40 Pa·s, más preferiblemente no más de 30 Pa·s. La viscosidad se determina aquí con un viscosímetro de placa cónica con un diámetro de cono de 25 mm, ángulo de cono de 1°, distancia entre la punta y la placa de cono de 0,05 mm, a una velocidad de cizallamiento de 10 s^{-1}.

En la reacción, los grupos OH del poliéter triol reaccionan con los grupos isocianato del diisocianato aromático 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 cadena que se produzcan y menor la polidispersidad y, por tanto, también 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 GPC. Otra medida 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 aromático monomérico.

El contenido de NCO en el polímero de la invención 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 del poliéter triol. Un polímero de polieteruretano de este tipo es particularmente adecuado para su uso en composiciones de poliuretano de curado por humedad.

El polímero de la invención tiene baja viscosidad, contiene un bajo contenido de diisocianatos monoméricos y es muy estable al almacenamiento con exclusión de la humedad. Es particularmente

adecuado para la producción de composiciones de poliuretano de curado por humedad que tienen excelentes propiedades de uso.

La invención proporciona además una composición de poliuretano de curado por humedad que tiene un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 0,1 % en peso, basado en la composición total, que comprende el polímero de polieteruretano de la invención que contiene grupos isocianato.

La composición de poliuretano de curado por humedad tiene preferiblemente un contenido de polímero de la invención en el intervalo del 10 % al 80 % en peso, especialmente del 15 % al 70 % en peso, más preferiblemente del 20 % al 60 % en peso.

Además del polímero de la invención, la composición de poliuretano de curado por humedad puede contener al menos un polímero adicional que contiene grupos isocianato.
Los polímeros adicionales adecuados que contienen grupos isocianato son polímeros preparados convencionalmente u otros polímeros que se han liberado de monómeros. Son adecuados otros polímeros que contienen grupos isocianato aromáticos, pero también polímeros que contienen grupos isocianato alifáticos.

Un polímero adicional preferido que contiene grupos isocianato es un polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato preparado convencionalmente a partir de la reacción de poliéster dioles o policarbonato dioles y diisocianatos monoméricos en una relación NCO/OH en el intervalo de 1,5/1 a 2,5/1 y un contenido de NCO en el intervalo de 2 % a 8 % en peso.
Los diisocianatos monoméricos preferidos son MDI, TDI, IPDI o HDI.
Los poliéster dioles preferidos son poliésteres con funcionalidad OH de ácido adípico o ácido sebácico o ácido dodecanodicarboxílico con butano-1,4-diol o hexano-1,6-diol o neopentilglicol.
Los policarbonato dioles preferidos son policarbonatos con funcionalidad OH de hexano-1,6-diol.
Un polímero de este tipo es normalmente sólido a temperatura ambiente y tiene carácter al menos parcialmente cristalino. El efecto de su uso adicional en la composición, inmediatamente luego de la aplicación, puede ser una elevada resistencia a la fluencia y/o una elevada resistencia de unión inicial en el caso de uso como adhesivo.

Otro polímero adicional preferido que contiene grupos isocianato es un polímero de polieteruretano que contiene grupos isocianato y que tiene un contenido de NCO en el intervalo de 1 % a 2,5 % en

peso, especialmente 1,1 % a 2,1 % en peso, y un contenido de diisocianato monomérico de no más de 0,5 % en peso, especialmente no más de 0,3 % en peso, obtenido de la reacción de IPDI con el poliéter triol descrito anteriormente adecuado para la preparación del polímero de polieteruretano de la invención en una relación NCO/OH de al menos 3/1 y eliminación posterior de la mayoría del IPDI no convertido mediante destilación de ruta corta. Preferiblemente tiene un peso molecular M_n promedio en el intervalo desde 5000 hasta 15 000 g/mol, especialmente desde 6000 hasta 10 000 g/mol. El uso adicional de tal polímero puede lograr ventajas en las propiedades de unión.

Otro polímero adicional preferido que contiene grupos isocianato es un polímero de polieteruretano lineal que contiene grupos isocianato y que tiene un contenido de NCO en el intervalo de 0,8 % a 2,4 % en peso, especialmente 1,2 % a 2,1 % en peso, y un contenido de diisocianato monomérico de no más de 0,3 % en peso, obtenido de la reacción de 4,4'-MDI con un polioxipropilen diol que tiene un índice de OH en el intervalo de 13 a 38 mg KOH/g, especialmente 22 a 32 mg KOH/g, en una relación NCO/OH de al menos 3/1, y posterior eliminación de la mayoría del 4,4'-MDI no convertido como se describió anteriormente.

Otro polímero adicional preferido que contiene grupos isocianato es un polímero de polieteruretano que contiene grupos isocianato y que tiene un contenido de NCO en el intervalo de 1,7 % a 2,2 % en peso, obtenido de la reacción de IPDI con una mezcla de polioxipropilen diol y polioxipropilen triol, que contiene opcionalmente fracciones de grupos 1,2-etilenoxi, en una relación NCO/OH en el intervalo de 1,5/1 a 2,2/1. El uso adicional de tal polímero puede lograr ventajas en las propiedades de unión.

Otro polímero adicional preferido que contiene grupos isocianato es un polímero de polieteruretano preparado convencionalmente que contiene grupos isocianato y que tiene un contenido de NCO en el intervalo de 1,2 % a 2,5 % en peso, obtenido de la reacción de TDI, preferiblemente una mezcla de 80 % en peso de 2,4-TDI y 20 % en peso de 2,6-TDI, con una mezcla de polioxipropilen diol y polioxipropilentriol, que contiene opcionalmente fracciones de grupos 1,2-etilenoxi, en una relación NCO/OH en el intervalo de 1,5/1 a 2/1. El uso adicional de tal polímero puede lograr ventajas en las propiedades de unión.

Preferiblemente, la composición de poliuretano de curado por humedad contiene adicionalmente al menos una amina bloqueada.

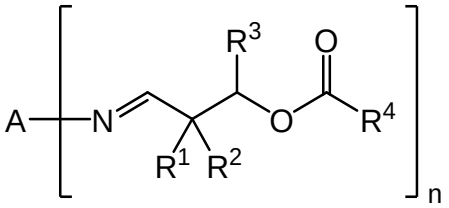
Una amina bloqueada adecuada tiene preferiblemente al menos un grupo aldimino o un grupo oxazolidino. En contacto con la humedad, se hidroliza liberando el grupo amino y reacciona con los grupos isocianato disponibles y puede promover un curado rápido sin ampollas, una superficie particularmente no pegajosa y/o propiedades mecánicas particularmente buenas.

Las oxazolidinas preferidas son las bisoxazolidinas, especialmente las derivadas de isobutiraldehído, benzaldehído o benzaldehído sustituido, especialmente benzaldehído sustituido en la posición *para* por un grupo alquilo opcionalmente ramificado que tiene de 10 a 14 átomos de carbono.

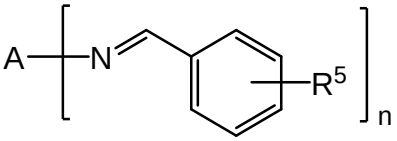
Se da preferencia a las bisoxazolidinas de la reacción de monooxazolidinas con funcionalidad OH con diisocianatos, especialmente hexametilen 1,6-diisocianato. Las monooxazolidinas adecuadas se obtienen especialmente de la reacción de dietanolamina y un aldehído con liberación y eliminación de agua.

Las aldiminas adecuadas son especialmente di- o trialdiminas de la reacción de di- o triaminas primarias comerciales con aldehídos no enolizables. Estos son aldehídos que no tienen un átomo de hidrógeno en la posición alfa con respecto al átomo de carbono del grupo aldehído.

Las aminas bloqueadas preferidas se seleccionan de aldiminas de fórmula (I) y (II)



(I)



(II)

donde

n es 2 o 3,

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

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,

R^3 es un radical hidrógeno o un alquilo lineal o ramificado, arilalquilo o alcoxicarbonilo radical que tiene 1 a 12 átomos de carbono,

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

R^5 es un radical alquilo o alcoxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

A es preferiblemente un radical alifático, cicloalifático o arilalifático, especialmente con un peso molecular en el intervalo de 28 a 500 g/mol, especialmente un radical seleccionado del grupo que consiste en 1,6-hexileno, (1,5,5-trimetilciclohexano-1-il)metano-1,3,4(2)-metil-1,3-ciclohexileno, 1,3-ciclohexilenbis(metileno), 1,4-ciclohexilenbis(metileno), 1,3-fenilenbis(metileno), 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, metilenbis(2-metilciclohexan-4-ilo), (biciclo[2.2.1]heptano-2,5(2,6)-diilo)dimetileno, (triciclo [5.2.1.$0^{2,6}$]decan-3(4),8(9)-diil)dimetileno, α,ω–polioxipropileno que tiene un peso molecular medio M_n en el intervalo de 170 a 500 g/mol y trimetilolpropano o tris glicerol-iniciado(ω-polioxipropileno) que tiene un peso molecular medio M_n en el intervalo de 330 a 500 g/mol.

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

Preferiblemente, R^3 es un radical hidrógeno.

Preferiblemente, R^4 es metilo o undecilo.

Preferiblemente, R^5 es un radical alquilo opcionalmente ramificado en la posición *para* que tiene 10 a 14 átomos de carbono.

Las aminas bloqueadas particularmente preferidas se seleccionan del grupo que consiste en N,N'-bis(2,2-dimetil-3-lauroiloxipropiliden)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-C_{10-14}-alquilbencilideno)-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, N,N'-bis(2,2-dimetil-3-acetoxipropilideno) polioxipropilendiamina que tiene un promedio de peso molecular M_n en el intervalo de 450 a 880 g/mol, N,N'-bis(2,2-dimetil-3-lauroiloxipropiliden) polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular medio M_n en el intervalo de 750 a 1050 g/mol, N,N'-bis(4-C_{10-14}-alquilbencilideno)polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular medio M_n en el intervalo de 680 a 1100 g/mol, N,N',N''-tris(2,2-dimetil-3-acetoxipropiliden) polioxipropilentriamina que tiene un peso molecular medio 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 medio M_n en el intervalo de 1150 a 1300 g/mol y N,N',N''-tris(4-C_{10-14}-alquilbencilideno) polioxipropilentriamina que tiene un peso molecular medio M_n en el intervalo de 1000 a 1350 g/mol.

Preferiblemente, la composición de poliuretano de curado por humedad comprende adicionalmente al menos un constituyente seleccionado entre isocianatos oligoméricos, catalizadores, rellenos y plastificantes.

Los isocianatos oligoméricos adecuados son biurets especialmente HDI como Desmodur® N 100 o N 3200 (de Covestro), Tolonate HDB® o HDB-LV (de Vencorex) o Duranate® 24A-100 (de Asahi Kasei); HDI isocianuratos 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); HDI uretdionas como Desmodur® N 3400 (de Covestro); Iminooxadiazindionas HDI como Desmodur® XP 2410 (de Covestro); Alofanatos HDI como Desmodur® VP LS 2102 (de Covestro); IPDI isocianuratos, por ejemplo en solución como Desmodur® Z 4470 (de Covestro) o en forma sólida como Vestanat® T1890/100 (de Evonik); Oligómeros de 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 catalizadores para la aceleración de la reacción de grupos isocianato, especialmente compuestos de organoestaño (IV) tales como, en particular, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetilacetonato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, diacetato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño o diacetato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño o diacetato de dioctilestaño complejos de bismuto (III) o circonio (IV), especialmente con ligandos seleccionados entre alcóxidos, carboxilatos, 1,3-dicetonatos, oxinatos, 1,3-cetoesteratos y 1,3-cetoamidatos, o compuestos que contienen grupos amino terciarios, tales como especialmente 2,2'-dimorfolinodietil éter (DMDEE).
Si la composición de poliuretano de curado por humedad contiene aminas bloqueadas, los catalizadores adecuados también son catalizadores para la hidrólisis de los grupos amino bloqueados, especialmente ácidos orgánicos, especialmente ácidos carboxílicos como ácido 2-etilhexanoico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido neodecanoico, ácido benzoico, ácido salicílico o ácido 2-nitrobenzoico, anhídridos carboxílicos orgánicos tales como anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico o anhídrido metilhexahidroftálico, ésteres silílicos de ácidos carboxílicos, ácidos orgánicos sulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecilbencenosulfónico, ésteres sulfónicos, otros ácidos orgánicos o inorgánicos, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácidos antes mencionados. Son especialmente

preferidos los ácidos carboxílicos, especialmente los ácidos carboxílicos aromáticos, como el ácido benzoico, el ácido 2-nitrobenzoico o especialmente el ácido salicílico.
También son especialmente adecuadas combinaciones de diferentes catalizadores.

Los rellenos adecuados son especialmente carbonatos cálcicos triturados o precipitados, eventualmente recubiertos con ácidos grasos, especialmente estearatos, baritas, harinas de cuarzo, arenas de cuarzo, dolomitas, wollastonitas, caolines calcinados, silicatos en láminas, como mica o talco, zeolitas, hidróxidos de aluminio, hidróxidos de magnesio, sílices, incluidas sílices finamente divididas de procesos de pirólisis, cementos, yesos, cenizas volantes, negros de humo de producción industrial, grafito, polvos metálicos, por ejemplo de aluminio, cobre, hierro, plata o acero, polvos de PVC o cordones huecos.
Se da preferencia a los carbonatos de calcio que eventualmente se han revestido con ácidos grasos, especialmente estearatos, caolines calcinados o negros de humo de producción industrial.

Los plastificantes adecuados son especialmente ésteres de ácidos carboxílicos, como ftalatos, especialmente ftalato de diisononilo (DINP), ftalato de diisodecilo (DIDP) o ftalato de di(2-propilheptilo) (DPHP), ftalatos hidrogenados, especialmente ftalato de diisononilo hidrogenado o diisononil ciclohexano-1,2-dicarboxilato (DINCH), tereftalatos, especialmente tereftalato de bis(2-etilhexilo) o tereftalato de diisononilo, tereftalatos hidrogenados, especialmente tereftalato de bis(2-etilhexilo) hidrogenado o tereftalato de diisononilo, o bis(2-etilhexil) ciclohexano-1,4-dicarboxilato, trimelitatos, adipatos, especialmente adipato de dioctilo, azelatos, sebacatos, benzoatos, éteres de glicol, ésteres de glicol, ésteres de ácido fosfórico o sulfónico orgánico, polibutenos, poliisobutenos o plastificantes derivados de grasas o aceites naturales, especialmente aceite de soja o linaza epoxidado.

La composición de poliuretano de curado por humedad puede contener otras adicionales, especialmente

- pigmentos inorgánicos u orgánicos, especialmente dióxido de titanio, óxidos de cromo u óxidos de hierro;
- fibras, en particular fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras cerámicas o fibras poliméricas tales 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;

- desecantes, especialmente polvo de tamiz molecular, óxido de calcio, isocianatos altamente reactivos tales como isocianato de p-tosilo, monooxazolidines como Incozol® 2 (de Incorez) o ésteres ortofórmico;
- promotores de adhesión, especialmente organoalcoxisilanos, especialmente epoxisilanos, como especialmente 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano o 3-glicidoxipropiltrietoxisilano, (met)acrilosilanos, anhidridosilanos, 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, bismuto, 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(acetoacetato de etilo) de diisopropoxititanio o acetato de potasio; compuestos que contienen grupos amino terciarios, especialmente N-etildiisopropilamina, N,N,N',N'-tetrametilalquilendiaminas, pentametilalquilentriaminas y sus homólogos superiores, 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; compuestos nitrogenados aromáticos, tales como 4-dimetilaminopiridina, N-metilimidazol, N-vinilimidazol o 1,2-dimetilimidazol; compuestos orgánicos de amonio, tales como hidróxido de benciltrimetilamonio o aminas terciarias alcoxiladas; los llamados catalizadores de "acción retardada", que son modificaciones de catalizadores de amina o metales conocidos;
- modificadores de la reología, especialmente espesantes, especialmente silicatos laminares, tales como bentonitas, derivados de aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas, ceras de poliamida, poliuretanos, compuestos de urea, sílices pirogénicas, éteres de celulosa o polioxietilenos modificados hidrofóbicamente;
- 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, éter de petróleo 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, como colofonia, goma laca, aceite de linaza, aceite de ricino o aceite de soja;

- polímeros no reactivos, especialmente homo o copolímeros de monómeros insaturados, especialmente del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo o (met) acrilatos de alquilo, especialmente polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliisobutilenos, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) o poli-α-olefinas atácticas (APAO);
- sustancias retardantes de llama, especialmente las cargas de hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio ya mencionadas, y también especialmente ésteres de ácido fosfórico orgánico, tales como especialmente fosfato de trietilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenil cresilo, fosfato de isodecil difenilo, tris(1,3-dicloro-2-propil) fosfato, tris(2-cloroetil)fosfato, tris(2-etilhexil)fosfato, tris(cloroisopropil)fosfato, tris(cloropropil)fosfato, trifenilfosfato isopropilado, mono, bis o tris(isopropilfenil) fosfatos de diferentes grados de isopropilación, bis(difenilfosfato) de resorcinol, bis(difenilfosfato) de bisfenol A o polifosfatos de amonio;
- aditivos, en particular agentes humectantes, agentes niveladores, antiespumantes, desaereadores, estabilizadores contra la oxidación, calor, radiación de luz o UV, o biocidas.

u otras sustancias utilizadas habitualmente en composiciones de poliuretano de curado por humedad.

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

Cuando el polímero de polieteruretano de la invención que contiene grupos isocianato se mezcla con otros constituyentes de la composición, especialmente rellenos, el contenido de diisocianatos monoméricos puede reducirse por reacción con la humedad presente.

La composición de poliuretano de curado por humedad contiene preferiblemente

- del 20 % al 60 % en peso del polímero de la invención,
- del 20 % al 60 % en peso de relleno,
- del 0 % al 35 % en peso de plastificantes,

y eventualmente otros componentes, especialmente isocianatos oligoméricos, aminas bloqueadas, catalizadores u otros polímeros.

La composición de poliuretano de curado por humedad se produce especialmente con exclusión de la humedad y se almacena a temperatura ambiente en recipientes herméticos a la humedad. Un recipiente hermético adecuado consiste especialmente en un metal y/o plástico opcionalmente

revestido, y es especialmente un tambor, una caja de transporte, un bidón, un cubo, un recipiente, una lata, una bolsa, una bolsa tubular, un cartucho o un tubo.

La composición de poliuretano de curado por humedad puede estar en forma de una composición de un componente o en forma de una composición de múltiples componentes, especialmente de dos componentes.
Una composición denominada composición de "un componente" es aquella en la que todos los constituyentes de la composición están en el mismo recipiente y que es estable al almacenamiento de por sí.
Una composición denominada composición de "dos componentes" es aquella 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 la aplicación de la composición.

La composición de poliuretano de curado por humedad es preferiblemente una composición de un componente. Con un embalaje y almacenamiento adecuados, es estable al almacenamiento, normalmente durante varios meses, hasta un año o más.

Tras la aplicación de la composición de poliuretano de curado por humedad, comienza el proceso de curado. Esto da como resultado la composición curada.

En el caso de una composición de un componente, se aplica como tal y luego comienza a curar bajo la influencia de la humedad o el agua. Para acelerar el curado, en la aplicación se puede mezclar un componente acelerador que contiene o libera agua y/o un catalizador y/o un agente de curado en la composición, o la composición luego de la aplicación de esta, se puede poner en contacto con dicho componente acelerador.

Durante el curado, los grupos isocianato reaccionan entre sí bajo la influencia de la humedad. Si la composición de poliuretano de curado por humedad contiene una amina bloqueada, los grupos isocianato reaccionan adicionalmente con los grupos amino bloqueados cuando se hidrolizan. La totalidad de estas reacciones de grupos isocianato que conducen al curado de la composición también se denomina reticulación.

La humedad requerida para el curado de la composición de poliuretano de curado por humedad ingresa preferiblemente en la composición a través de la difusión desde el aire (humedad atmosférica). En el proceso, se forma una capa sólida de composición curada sobre las superficies de la composición que entran en contacto con el aire ("piel"). El curado continúa en la dirección de difusión desde el exterior hacia el interior, la piel se vuelve cada vez más gruesa y finalmente abarca toda la composición aplicada. La humedad también puede ingresar en la composición adicional o completamente desde uno o más sustratos a los que se ha aplicado la composición y/o puede provenir de un componente acelerador que se mezcla con la composición en la aplicación o que entra en contacto con ella luego de la aplicación, por ejemplo pintando o rociando.

La composición de poliuretano de curado por humedad se aplica preferiblemente a temperatura ambiente, especialmente en el intervalo de aproximadamente -10 a 50 °C, preferiblemente en el intervalo de -5 a 45 °C, especialmente 0 a 40 °C.
Preferiblemente, la composición de poliuretano de curado por humedad también es curada a temperatura ambiente.

La composición de poliuretano de curado 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 volver a procesarse luego de la aplicación sin que se pierda su capacidad de funcionamiento. Si la composición se utiliza como adhesivo, el tiempo abierto especialmente también se refiere al período de tiempo dentro del cual se debe haber realizado una unión luego de la aplicación de esta para desarrollar una adhesión suficiente. 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 luego de la aplicación, especialmente determinando el espesor de la piel formada.
Si la composición de poliuretano de curado por humedad contiene una amina bloqueada, el aldehído utilizado para el bloqueo de los grupos amino se libera durante la reticulación. Si es muy volátil, permanecerá en su mayor parte en la composición curada y actuará como plastificante.

Se da preferencia al uso de la composición de poliuretano de curado por humedad como adhesivo, sellante o revestimiento elástico.

La composición de poliuretano de curado por humedad como adhesivo y/o sellante es especialmente adecuada para aplicaciones de pegado y sellado en la industria de la construcción y fabricación o en la construcción de vehículos de motor, especialmente para el pegado de *parquet*, ensamblaje, pegado de componentes instalables, pegado de módulos, pegado de paneles, sellado de juntas, sellado de carrocería, sellado de uniones o sellado de cavidades.

Las uniones elásticas en la construcción de vehículos de motor son, por ejemplo, la unión adherida de piezas como cubiertas de plástico, molduras, bridas, guardabarros, cabinas de conductor u otros componentes instalables a la carrocería pintada de un vehículo de motor, o la unión de cristales en el carrocería de vehículo, dichos vehículos de motor son especialmente automóviles, camiones, autobuses, vehículos ferroviarios o barcos.

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

Como revestimiento, la composición de poliuretano de curado por humedad es especialmente adecuada para la protección y/o sellado de estructuras construidas o partes de estas, 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 utilizar con fines de reparación como sello o revestimiento, por ejemplo, de membranas de techo con fugas o revestimientos de pisos que ya no son aptos para su propósito, o como compuesto de reparación para sellos en aerosol altamente reactivos.

La composición de poliuretano de curado por humedad se puede formular de manera que tenga una consistencia pastosa con propiedades estructuralmente viscosas. Una composición de este tipo se aplica mediante un dispositivo adecuado, por ejemplo a partir de cartuchos comerciales o barriles o bidones, por ejemplo en forma de cordón, que puede tener un área de sección transversal esencialmente redonda o triangular.

La composición de poliuretano de curado por humedad también se puede formular de manera que sea fluida y "autonivelante" o sólo ligeramente tixotrópica y pueda verterse para su aplicación. Como revestimiento, se puede distribuir posteriormente, por ejemplo, en forma plana hasta el espesor de

capa deseado, por ejemplo mediante un rodillo, una barra deslizante, un aplicador dentado o una paleta. En una operación, se aplica típicamente un espesor de capa en el intervalo de 0,5 a 3 mm, especialmente de 1 a 2,5 mm.

Los sustratos adecuados que se pueden unir, sellar o revestir con la composición de poliuretano de curado por humedad son especialmente

- vidrio, vitrocerámica, hormigón, mortero, solado de cemento, fibrocemento, especialmente tableros de fibrocemento, ladrillo, teja, yeso, especialmente tableros de yeso o solado de anhídrido o piedra natural, como granito o mármol;
- compuestos de reparación o nivelación a base de PCC (mortero de cemento modificado con polímeros) o ECC (mortero de cemento modificado con resina epoxi);
- metales o aleaciones como aluminio, hierro, acero o metales no ferrosos, incluidos los metales o aleaciones con acabado superficial, como metales galvanizados o cromados;
- asfalto o betún;
- cuero, textiles, papel, madera, materiales a base de madera unidos con resinas, por ejemplo, resinas fenólicas, melamina o epoxídicas, compuestos de resina-textiles u otros llamados compuestos de polímeros;
- plásticos, como PVC rígido y flexible, policarbonato, poliestireno, poliéster, poliamida, PMMA, ABS, SAN, resinas epoxi, resinas fenólicas, PUR, POM, TPO, PE, PP, EPM o EPDM, en cada caso sin tratar o tratado superficialmente, por ejemplo mediante plasma, corona o llamas;
- plásticos reforzados con fibra, tales como los plásticos reforzados con fibra de carbono (CFP), plásticos reforzados con fibra de vidrio (GFP) y compuestos para moldear láminas (SMC);
- espumas aislantes, especialmente de EPS, XPS, PUR, PIR, lana de roca, lana de vidrio o espuma de vidrio;
- sustratos revestidos o pintados, especialmente baldosas pintadas, hormigón revestido, metales o aleaciones revestidos en polvo o chapas metálicas pintadas;
- pinturas o barnices, especialmente acabados para automóviles.

Si es necesario, los sustratos se pueden pretratar antes de la aplicación, especialmente mediante métodos de limpieza físicos y/o químicos o la aplicación de un activador o una imprimación.

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

La invención proporciona además un método de unión o sellado, que comprende las etapas de
(i) aplicación de la composición de poliuretano de curado por humedad descrita

- 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 a un segundo sustrato y unir los dos sustratos dentro del tiempo abierto de la composición, o
- entre dos sustratos,

(ii) curado de la composición por contacto con la humedad.

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

(i) aplicación de la composición de poliuretano de curado por humedad descrita a un sustrato,

(ii) curado de la composición por contacto con la humedad.

La aplicación y el curado de la composición de poliuretano de curado por humedad o el método de unión o sellado o el método de recubrimiento o sellado proporciona un artículo unido o sellado o recubierto con la composición. Este artículo puede ser una estructura construida o una parte de esta, especialmente una estructura construida en ingeniería civil sobre o bajo tierra, un puente, un techo, una escalera o una fachada, o puede ser un bien industrial o un bien de consumo, especialmente un ventana, una tubería, una pala de rotor de una turbina eólica, un electrodoméstico o un medio de transporte, como especialmente un automóvil, un autobús, un camión, un vehículo ferroviario, 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 a partir del método descrito de recubrimiento o sellado.

La composición de poliuretano de curado por humedad tiene propiedades ventajosas. Debido al bajo contenido de diisocianato monomérico, puede manipularse de forma segura incluso sin precauciones especiales de seguridad y no requiere ningún etiquetado de peligro debido a los diisocianatos monoméricos. Es muy estable al almacenamiento con exclusión de la humedad, tiene muy buena aplicabilidad y tiene un largo tiempo de procesamiento (tiempo abierto) junto con un curado rápido. Esto da lugar a un material elástico de alta extensibilidad y alta resistencia, alta resistencia a la propagación del desgarro, buena flexibilidad en frío, buenas propiedades de unión y alta estabilidad, especialmente al calor y la radiación UV.

Ejemplos

A continuación se presentan ejemplos prácticos, que están destinados a dilucidar adicionalmente la invención descrita. Por supuesto que la invención no se limita a estos ejemplos prácticos descritos. La expresión "condiciones climáticas estándar" hace referencia a una temperatura de 23 ± 1 °C y una humedad relativa del aire de 50 ± 5 %.

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

Polioles utilizados:

Desmophen® 5031 BT:	polioxipropilen triol terminado en óxido de etileno, iniciado en glicerol, índice de OH 28 mg KOH/g, funcionalidad de OH de aproximadamente 2,3 (de Covestro); peso molecular M_n determinado mediante GPC de aproximadamente 6000 g/mol
Acclaim® 6300:	polioxipropilen triol iniciado con glicerol, índice de OH 28 mg KOH/g, funcionalidad de OH > 2,9 (de Covestro); peso molecular M_n determinado mediante GPC de aproximadamente 6700 g/mol
Voranol® CP 4755:	polioxipropilen triol terminado en óxido de etileno, iniciado en glicerol, índice de OH 35 mg KOH/g, funcionalidad de OH de aproximadamente 2,4 (de Dow); peso molecular M_n determinado mediante GPC de aproximadamente 4900 g/mol
Acclaim® 4200:	polioxipropilen diol, índice de OH 28 mg KOH/g (de Covestro)
Dynacoll® 7360	diol de poliéster que es sólido y semicristalino a temperatura ambiente, índice de OH 34 mg KOH/g (de Evonik)

Preparación de polímeros que contienen grupos isocianato:

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

El peso molecular medio (promedio en número M_n) se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a poliestireno (474 a 2 520 000 g/mol) como estándar con tetrahidrofurano como fase móvil, detector de índice de refracción y evaluación a partir de 200 g/mol.

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

Polímero P1: (inventivo)

Se hicieron reaccionar 725,0 g de Desmophen® 5031 BT poliéter triol y 275,0 g de difenilmetano 4,4'-diisocianato (Desmodur® 44 MC L, de Covestro) mediante un método conocido a 80 °C para producir un polímero polieteruretano que tiene un contenido de NCO de 7,6 % en peso, una viscosidad de 6,5 Pa·s a 20 °C y un contenido de difenilmetano 4,4'-diisocianato monomérico de aproximadamente 20 % en peso.

Posteriormente, los constituyentes volátiles, especialmente la mayoría del difenilmetano 4,4'-diisocianato monomérico, se eliminaron por destilación en un evaporador de recorrido corto (temperatura de cubierta 180 °C, presión de 0,1 a 0,005 mbar, temperatura de condensación 47 °C). El polímero de polieteruretano así obtenido tenía un contenido de NCO del 1,7 % en peso, una viscosidad de 19 Pa·s a 20 °C, un contenido de 4,4'-diisocianato de difenilmetano monomérico del 0,04 % en peso y un peso molecular medio M_n de aproximadamente 6900 g/mol.

Polímero P2: (no inventivo)

Se hicieron reaccionar 724,0 g de poliéter triol Acclaim® 6300 y 276,0 g de difenilmetano 4,4'-diisocianato (Desmodur® 44 MC L, de Covestro) mediante un método conocido a 80 °C para brindar un polímero de polieteruretano con un contenido de NCO de 7,5 % en peso, una viscosidad de 9,9 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 difenilmetano 4,4'-diisocianato monomérico, se eliminaron por destilación en un evaporador de recorrido corto (temperatura de cubierta 180 °C, presión de 0,1 a 0,005 mbar, temperatura de condensación 47 °C). El polímero de polieteruretano así obtenido tenía un contenido de NCO del 1,7 % en peso, una viscosidad de 34,7 Pa·s a 20 °C, un contenido de 4,4'-diisocianato de difenilmetano monomérico del 0,06 % en peso y un peso molecular medio M_n de aproximadamente 9300 g/mol.

Polímero P3: (no inventivo)

Se hicieron reaccionar 682,9 g de Voranol® CP 4755 poliéter triol y 317,0 g de difenilmetano 4,4'-diisocianato (Desmodur® 44 MC L, de Covestro) mediante un método conocido a 80 °C para brindar un polímero polieteruretano que tiene un contenido de NCO de 8,8 % en peso, una viscosidad de 5,1 Pa·s a 20 °C y un contenido de 4,4'-diisocianato de difenilmetano monomérico de aproximadamente 25 % en peso.

Posteriormente, los constituyentes volátiles, especialmente la mayoría del difenilmetano 4,4'-diisocianato monomérico, se eliminaron por destilación en un evaporador de recorrido corto (temperatura de cubierta 180 °C, presión de 0,1 a 0,005 mbar, temperatura de condensación 47 °C). El polímero de polieteruretano así obtenido tenía un contenido de NCO del 2,0 % en peso, una viscosidad de 16,8 Pa·s a 20 °C, un contenido de 4,4'-diisocianato de difenilmetano monomérico del 0,05 % en peso y un peso molecular medio M_n de aproximadamente 5700 g/mol.

Polímero P4: (no inventivo)

Se hicieron reaccionar 727,0 g de poliéter diol Acclaim® 4200 y 273,0 g de difenilmetano 4,4'-diisocianato (Desmodur® 44 MC L, de Covestro) mediante un método conocido a 80 °C para brindar un polímero de polieteruretano con un contenido de NCO de 7,6 % en peso, una viscosidad de 5,2 Pa·s a 20 °C y un contenido de difenilmetano 4,4'-diisocianato monomérico de aproximadamente 18 % en peso.

Posteriormente, los constituyentes volátiles, especialmente la mayoría del difenilmetano 4,4'-diisocianato monomérico, se eliminaron por destilación en un evaporador de recorrido corto (temperatura de cubierta 180 °C, presión de 0,1 a 0,005 mbar, temperatura de condensación 47 °C). El polímero de polieteruretano así obtenido tenía un contenido de NCO de 1,8 % en peso, una viscosidad de 15,2 Pa·s a 20 ºC y un contenido de 4,4'-diisocianato de difenilmetano monomérico de 0,08 % en peso.

Polímero P5: (no inventivo)

Se hicieron reaccionar 1000 g de Dynacoll® diol 7360 poliéter y 142 g de difenilmetano 4,4'-diisocianato (Desmodur® 44 MC L, de Covestro) mediante un método conocido a 80 °C para brindar un polímero sólido temperatura ambiente con un contenido de NCO de 2,0 % en peso y un contenido de 4,4'-diisocianato de difenilmetano monomérico de 2,3 % en peso.

El polímero **P5** es un polímero sólido a temperatura ambiente preparado convencionalmente que se puede utilizar para mejorar la fuerza de unión inicial de un adhesivo.

Preparación de aminas bloqueadas:

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

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

Composiciones de poliuretano de curado por humedad:

Composiciones Z1 a Z4:

Para cada composición, los ingredientes especificados en la tabla 1 se mezclaron en las cantidades especificadas (en partes por peso) mediante 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 revolvió vigorosamente. La pasta resultante se agitó durante una hora más a presión reducida mientras se enfriaba.

Cada composición se probó de la siguiente manera:

Como medida de la estabilidad al almacenamiento, se determinó la **fuerza de expresión** de la composición luego 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 expresión de fuerza 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 midió la fuerza necesaria para extraer 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 luego de una distancia de expresión de 22 mm, 24 mm, 26 mm y 28 mm. A los resultados se les añade "7 d RT" o "7 d 60 ºC" de conformidad con la forma de almacenamiento del cartucho cerrado.

Una medida determinada para el tiempo de procesamiento (tiempo abierto) fue el **tiempo de piel**. Para ello, se aplicaron unos gramos de la composición sobre cartón con un espesor de capa de aproximadamente 2 mm y, en condiciones climáticas estándar, se determinó el tiempo hasta que

por primera vez ya no quedaban residuos en una pipeta de LDPE utilizada para golpear ligeramente la superficie de la composición.

La velocidad de curado se determinó aplicando la composición en forma de cono autoportante de 3 cm de diámetro, dejándolo reposar en condiciones climáticas estándar o a 10 °C/50 % de humedad relativa, abriéndolo con un corte transversal luego de 24 horas y midiendo el espesor de capa del anillo de polímero curado formado. Estos resultados se informan en la tabla 2 como "luego de 24 h" con la adición de "(SCC)" o "(10 °C/50 %)" de conformidad con las condiciones climáticas de curado. Se cortaron conos adicionales luego de unos días y se determinó la capa curada de espesamiento hasta que fue de al menos 10 mm. Lo que se indica como "para 10 mm" en la tabla 2 es el tiempo hasta la consecución de una capa curada con un espesor de capa de al menos 10 mm.

Para la determinación de las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica, 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 14 días. Luego de retirar los papeles encerados, se perforaron algunas muestras de prueba y se probaron como se describe a continuación:

Para la determinación de la resistencia a la tracción ("**TS**"), **alargamiento a la rotura** y módulo de elasticidad al 0,5-50 % de alargamiento ("**MoE 50 %**"), se perforaron mancuernas en la película 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 de conformidad con DIN EN 53504 a una velocidad de deformación de 200 mm/min. A estos resultados se les agrega "14 d SCC". Como medida de estabilidad térmica, se almacenaron más mancuernas perforadas a 90 °C en un horno de circulación de aire durante 7 días, se enfriaron en condiciones climáticas estándar y se probaron de la misma manera. A estos resultados se les añade "7 d 90 °C".

Además, algunas muestras de prueba, para la determinación de la resistencia a la propagación del desgarro ("**Det. de desgarr.**"), Se perforaron y probaron de conformidad con DIN ISO 34 a una velocidad de deformación de 500 mm/min.

Para determinar la fuerza de una unión adhesiva, se determinó la resistencia al cizallamiento solapado (**LSS**) en vidrio. Para este propósito, se produjeron muestras de prueba por la unión de dos placas de vidrio que habían sido desengrasadas con isopropanol y pretratadas con Sika® Aktivator 100 (de Sika Schweiz) de tal manera que la unión adhesiva que se solapaba tenía unas dimensiones de 12 x 25 mm y un espesor de 4 mm y las placas de vidrio sobresalían en los extremos superiores. Luego de que los cuerpos compuestos se almacenaron en condiciones climáticas estándar durante 14 d, se probó la resistencia al cizallamiento por solape de conformidad con DIN EN 1465 a una velocidad de deformación de 20 mm/min. Como medida de la estabilidad al calor y

a la hidrólisis de la unión, se almacenaron adicionalmente más muestras de prueba en un horno de circulación de aire a 90 °C o a 70 °C/100 % de humedad relativa durante 7 días, se enfriaron en condiciones climáticas estándar y se probaron del mismo modo. A los resultados se les agrega "14 d SCC" o "7 d 90 °C" o "7 d 70/100".

La dureza **Shore A** se determinó de conformidad con DIN 53505 en muestras de prueba curadas en condiciones estándar durante 1 d, 2 d y 7 d. La evolución de la dureza Shore A también sirvió como medida de la velocidad de curado. A estos resultados se les añade "1 d SCC" o "2 d SCC" o " 7 d SCC". Como medida de estabilidad al calor y a la hidrólisis, las muestras de ensayo Shore A que se habían almacenado de esta manera se almacenaron adicionalmente en un horno de circulación de aire a 90 °C o 70 °C/100 % de humedad relativa durante 7 y 30 días, y se determinó la dureza de Shore A luego de enfriar en condiciones climáticas estándar. A estos resultados se les añade "+ 7 d 90 °C" o "+ 30 d 90 °C" o "+ 7 d 70/100" o "+ 30 d 70/100".

Se determinó el **60 % de la tensión de tracción** y **el 100 % de la tensión de tracción** con muestras de prueba de hormigón (pretratadas con Sika® Cebador 3N, de Sika Schweiz), en cada caso a 23 °C y a -20 °C de conformidad con DIN EN 28 339, Método A. Un valor bajo a -20 °C y un pequeño aumento en el valor entre 23 y -20 °C muestran una alta flexibilidad en frío.

También se utilizó como medida del **amarilleo** el cambio de color de una película curada en condiciones climáticas estándar luego del tiempo especificado en la tabla 2 y el almacenamiento en condiciones climáticas estándar "**SCC**" en un alféizar de la ventana, o luego de la tensión en un sistema **QUV,** "QUV", o luego de la tensión en una prueba de intemperismo del tipo Q-Sun Xenon Xe-1 con un filtro óptico Q-SUN Daylight-Q y una lámpara de xenón con una intensidad de luz de 0,51 P/m^2 a 340 nm a una temperatura de 65 °C ("**Q-Sun**"). Luego se determinó la diferencia de color **ΔE** de la película tensada frente a la correspondiente película no tensada utilizando un colorímetro NH310 de Shenzen 3NH Technology Co. LTD equipado con detector de diodo fotoeléctrico de silicio, fuente de luz A, interfaz de medición del espacio de color CIE L*a*b*C*H*. Un valor de ΔE alto significa una gran diferencia de color.

Como ejemplo comparativo **(Ref.), Sikaflex®-11FC+** (de Sika) se probó de la misma manera. **Sikaflex®-11FC+** es un sellador/adhesivo elástico de poliuretano de curado por humedad comercialmente disponible que tiene un contenido de diisocianato monomérico de menos de 0,1 % en peso, basado en polímeros de polieteruretano que contienen grupos isocianato, que han sido producidos de manera convencional sin necesidad de retirar el exceso de diisocianatos monoméricos.

Los resultados se presentan en la tabla 2.

Las composiciones etiquetadas "(Ref.)" son ejemplos comparativos.

Composición	**Z1**	**Z2**	**Z3** ***(Ref.)***	**Z4** ***(Ref.)***
Polímero P1	25,00	17,00	-	-
Polímero P2	-	-	25,00	17,00
Polímero P4	-	8,00	-	8,00
Ftalato de diisodecilo	4,00	4,00	4,00	4,00
Pasta espesante	23,00	23,00	23,00	23,00
Aldimina **A1**	0,90	0,90	0,90	0,90
isocianato de p-toluenosulfonilo	0,10	0,10	0,10	0,10
Epoxisilano[1]	0,50	0,50	0,50	0,50
Solución de ácido salicílico[2]	1,50	1,50	1,50	1,50
Dilaurato de dibutilestaño	0,01	0,01	0,01	0,01
Tiza[3]	40,00	40,00	40,00	40,00
Dióxido de titanio	5,00	5,00	5,00	5,00

Tabla 1: Composición (en partes por peso) de **Z1** a **Z4**.

[1] 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano

[2] 5 % en peso de ácido salicílico en adipato de dioctilo

[3] Omya BSH® - OM (de Omya)

Composición	**Sikaflex®-11FC+ *(Ref.)***	**Z1**	**Z2**	**Z3 *(Ref.)***	**Z4 *(Ref.)***
Fuerza de expresión [N] 7 d RT (Boquilla de 3 mm)7 d 60 °C	415 620	640 815	560 740	690 935	590 740
Tiempo de piel [min]	50	80	110	50	90
Tasa de curado:					
(SCC) luego de 24 h	3,5 mm	3,8 mm	3.4 mm	3,8 mm	3,6 mm
Para 10 mm	10 d	7 d	8 d	8 d	8 d
(10 °C/50 %) luego de 24 h	2,1 mm	2,6 mm	2,1 mm	2,5 mm	2,2 mm
para 10 mm	21 d	15 d	15 d	16 d	16 d
14 d SCC: TS [MPa]	1,73	1,62	1,83	1,14	1,15
Elongación de ruptura [%]	830	620	815	260	360
MoE 50 % [MPa]	1,03	1,13	1,06	1,71	1,59
7 d 90 °C: TS [MPa]	1,18	1,73	1,26	1,24	1,30
Elongación de ruptura [%]	875	725	875	295	465
MoE 50 % [MPa]	0,76	1,10	0,91	1,90	1,59
Resist. al desgarro [N/mm]	7,1	7,1	8,0	4,4	5,3
LSS [MPa] 14 d SCC	0,93	0,84	0,94	0,75	0,77
7 d 90 °C	0,83	0,98	0,83	0,82	0,86
7 d 70/100	0,59	0,84	0,85	0,74	0,75
Shore A 1 d SCC	10	30	20	41	38
2 d SCC	19	37	31	49	46
7 d SCC	32	38	33	50	46
+ 7 d 90 °C	29	37	29	51	43
+ 30 d 90 °C	24	37	28	51	41
+ 7 d 70/100	24	37	31	50	44
+ 30 d 70/100					

		18	32	26	45	40
60 % de tensión de tracción						
[MPa]	a 23 °C	0,45	0,65	0,58	desgarra	0,88
	a -20 °C	0,98	0,90	0,87	1,37	1,22
Tensión de tracción 100 %						
[MPa]	a 23 °C	0,52	0,72	0,64	desgarra	desgarra
	a -20 °C	1,13	1,12	1,00	1,39	1,26
Amarilleo ΔE luego						
	1000 h SCC	3,6	0,9	no determinado	"ND" = no determinado.	"ND" = no determinado.
	1000 h Q-Sun	6,1	3,2			
	1000 h QUV	12,2	8,7			

Tabla 2: Propiedades de **Sikaflex®-11FC+** (comparación) y **Z1** a **Z4**.

La tabla 2 muestra las propiedades de las composiciones de poliuretano de un componente sin etiquetado. La comparación de la composición de la invención **Z1** con el producto comercial **Sikaflex®-11FC+** muestra una enorme mejora en la estabilidad con respecto al calor y amarilleo acoplados con el curado más rápido. La comparación de las composiciones **Z1** y **Z2** basadas en el polímero inventivo **P1** con las composiciones de referencia **Z3** y **Z4** basadas en el polímero no inventivo **P2** procedente de un triol que tiene una funcionalidad superior en cada caso muestra un tiempo abierto (tiempo de piel) más largo junto con un curado algo más rápido, alargamiento masivamente mayor a la rotura junto con claramente mayor resistencia y mayor resistencia a la propagación del desgarro, cada uno de los cuales están en el nivel del producto comercial **Sikaflex®-11FC+**.

Composiciones Z5 y Z6:

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

La fuerza de expresión se probó para la composición **Z1**, excepto que se utilizó una boquilla de 5 mm de diámetro interno y se determinó un valor adicional luego de almacenamiento a 60 °C durante 14 días.

Se probaron **el tiempo de piel** y la **resistencia a la propagación del desgarro** para la composición **Z1**.

Se probaron **la resistencia a la tracción** y el **alargamiento a la rotura** para la composición **Z1**, excepto que el **módulo de elasticidad (0,5-5 %)** se leyó en el intervalo de 0,5 % a 5 % de alargamiento. Como medida de estabilidad frente al calor y la hidrólisis, se almacenaron más mancuernas en un horno de circulación de aire a 100 °C o 70 °C/100 % de humedad relativa durante 7 días, se enfriaron en condiciones climáticas estándar y se probaron del mismo modo. A estos resultados se les agrega "7 d 100 °C" o "7 d 70/100".

La resistencia al cizallamiento solapado (LSS) se probó para la composición **Z1**.

La unión luego del tiempo de espera se probó como una medida de tiempo de apertura a 35 °C/80 % de humedad relativa mediante desengrasado de múltiples placas de vidrio de tamaño de 40 x 100 mm con isopropanol, con pretratamiento con Sika® Aktivator 100 (de Sika Schweiz) y luego se aplicó la composición a 35 °C/80 % de humedad relativa en dirección longitudinal en forma de un cordón triangular (10 x 10 x 10 mm). Posteriormente, estas muestras de prueba se almacenaron a 35 °C/80 % de humedad relativa durante el tiempo de espera especificado en la tabla 3 (3 min hasta 12 min), luego se cubrieron con un trozo de papel de teflón y el cordón triangular se comprimió a una espesor de 4,5 mm y se almacenó de esta forma durante 7 d, en el transcurso de los cuales la composición aplicada se curó. Posteriormente, se retiró el papel de teflón y se probó la unión del cordón comprimido en la placa de vidrio haciendo una incisión en la composición curada en el extremo estrecho justo encima de la superficie de unión, sosteniendo el extremo cortado de la composición con pinzas redondeadas e intentando separar la composición del sustrato. Luego, la composición se incidió nuevamente hasta el sustrato, la parte que se había cortado se enrolló con las pinzas redondeadas y se intentó nuevamente separar la composición del sustrato. De esta manera, la composición se cortó del sustrato tirando sobre una longitud de 80 mm. Posteriormente, se evaluó la adherencia con referencia al perfil de falla utilizando la siguiente escala:

"Muy bueno" representa más del 95 % de fallas cohesivas,

"Bueno" representa del 75 % al 95 % de falla cohesiva,

"Moderado" representa un fallo cohesivo del 25 % al 75 %,

"Deficiente" representa menos del 25 % de falla cohesiva, y

"Sin adherencia" representa el 0 % de falla de cohesión o el 100 % de falla de adhesivo

Se ha llegado al final del tiempo abierto tan pronto como la adhesión deja de ser "muy buena".

Los resultados se presentan en la tabla 3.

Las composiciones etiquetadas "(Ref.)" son ejemplos comparativos.

Composición	**Z5**	**Z6** ***(Ref.)***
Polímero P1	34,3	-
Polímero P3	-	34,3
Polímero P5	4,0	4,0
Adipato de dioctilo	22,5	22,5
Tiza	21,0	21,0
Negro de carbón	18,0	18,0
Éter 2,2'-dimorfolinodietílico	0,2	0,2
Fuerza de expresión [N] 7 d RT (Boquilla de 5 mm) 7 d 60 °C 14 d 60 °C	1377 1407 1446	1238 1424 1534
Tiempo de piel [min]	18	18
7 d SCC: Resistencia a la tracción [MPa] Elongación de ruptura [%] Módulo de elasticidad (0,5-5 %) [MPa]	7,1 480 4,8	6,2 300 6,1
7 d 100 °C: Resistencia a la tracción [MPa] Elongación de ruptura [%] Módulo de elasticidad (0,5-5 %) [MPa]	8,7 480 4,0	7,1 280 5,0
7 d 70/100: Resistencia a la tracción [MPa] Elongación de ruptura [%] Módulo de elasticidad (0,5-5 %) [MPa]	8,5 470 3,6	7,5 300 4,7

Resistencia a la propagación del desgarro [N/mm]	10,9	8,9
Resistencia al cizallamiento solapado [MPa] 14 d SCC	3,3	4,0
7 d 70/100	3,7	4,5
Adhesión luego del tiempo de espera (35 °C/80 % RH)		
3 min	muy buena	muy buena
4 min	muy buena	muy buena
5 min	muy buena	muy buena
6 min	muy buena	muy buena
7 min	muy buena	buena
8 min	muy buena	buena
9 min	muy buena	moderada
10 min	muy buena	deficiente
11 min	buena	deficiente
12 min	moderada	sin adherencia

Tabla 3: Composición (en partes por peso) y propiedades de **Z5** y **Z6**.

De la tabla 3 se desprende que la composición **Z5** basada en el polímero inventivo **P1**, en comparación con la composición **Z6** basada en el polímero no inventivo **P3** con una longitud de cadena algo más corta (valor de NCO más alto e índice de OH alto del triol original), tiene un alargamiento acoplado mayor con mayor resistencia a la tracción, mayor resistencia a la propagación del desgarro y mayor tiempo abierto en la unión del vidrio en condiciones húmedas y cálidas.