



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 719**

51 Int. Cl.:
C08G 18/12 (2006.01)
C09J 175/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08168092 .8**
96 Fecha de presentación : **31.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2189485**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2010**

54 Título: **Composición de poliuretano que contiene α -silano con propiedades de material anisótropas.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.05.2011

73 Titular/es: **SIKA TECHNOLOGY AG.**
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH

72 Inventor/es: **Burckhardt, Urs**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 358 719 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Composición de poliuretano que contiene alfa-silano con propiedades de material anisótropas.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al ámbito de las composiciones de poliuretano monocomponentes de endurecimiento por humedad, y sus usos, especialmente como materiales de obturación.

10 **Estado de la técnica**

10 Las composiciones de poliuretano monocomponentes de endurecimiento por humedad se emplean desde hace tiempo como adhesivos, materiales obturantes y revestimientos. Para el uso como materiales de obturación para juntas de movimiento en construcciones son necesarias composiciones que endurezcan sin formar burbujas y que, una vez endurecidas, presenten elasticidad blanda en un amplio abanico de temperaturas, es decir, que en un intervalo de pequeño estiramiento tengan los valores más bajos posibles de tensión de estiramiento, y al mismo tiempo
15 presenten un elevado poder de recuperación. Así, estos materiales obturantes pueden superar, de manera reversible y con escasa transmisión de carga a los sustratos de la junta, la dilatación o compresión de la junta inducidas por movimientos o diferencias de temperatura y, por tanto, someter a éstos a la mínima carga o deterioro posible.

20 A partir del documento WO 2007/104761 A1 son conocidas composiciones de poliuretano monocomponentes que contienen polialdiminas de cadena larga que son adecuadas como materiales obturantes con elasticidad blanda. Las composiciones descritas endurecen sin formar burbujas y presentan, tanto a la temperatura ambiente como también a -20°C, valores bajos de tensión al 100% de estiramiento. Sin embargo, al igual que otras composiciones de poliuretano con elasticidad blanda utilizadas, cuando endurecen tienden a formar una superficie más o menos fuertemente pegajosa, que se ensucia fácilmente. En la mayoría de los casos, las juntas de movimiento en zonas exteriores de construcciones son muy visibles para el observador, y concuerdan en color a la fachada del edificio. Además, frecuentemente presentan un tono de color claro, tal como blanco, gris claro o gris hormigón; por lo que su ensuciamiento es rápidamente apreciable y en consecuencia molesto.
25

30 A partir de los documentos WO 2008/116900 A1 y WO 2008/116902 A1 son conocidas composiciones de poliuretano monocomponentes que contienen polialdiminas especiales, que son adecuadas como materiales obturantes con poca tendencia al ensuciamiento. Las composiciones descritas presentan una escasa pegajosidad de la superficie una vez endurecidas, pero no tienen propiedades de material anisótropas.

35 A partir del documento WO 2006/130592 A1 son conocidas composiciones de poliuretano que contienen al menos un prepolímero de poliuretano que tiene grupos isocianato, al menos un catalizador que acelera la reacción de los grupos NCO con agua, y al menos un compuesto que contiene al menos un grupo α -silano, y que son adecuadas como adhesivos para el pegado de parabrisas de automóvil. Sin embargo, las composiciones descritas no tienen propiedades de material anisótropas.

40 **Sumario de la invención**

Es objeto de la presente invención, por tanto, poner a disposición composiciones de poliuretano monocomponentes de endurecimiento por humedad, que endurezcan sin formar burbujas y que, una vez endurecidas, presenten una superficie en gran medida exenta de pegajosidad y tengan valores bajos de tensión al 100% de estiramiento y un buen poder de recuperación.
45

Sorprendentemente, este objeto se puede lograr por medio de una composición divulgada en la reivindicación 1. La composición endurece por humedad en muy gran medida sin burbujas. Al producirse el endurecimiento de la composición por causa de la humedad se origina un material anisotrópico con una cubierta ("piel") prácticamente exenta de pegajosidad en su superficie y un núcleo predominantemente plástico. En un endurecimiento que se produjese por medio de una cantidad suficientemente grande de agua entremezclada de manera esencialmente homogénea resultaría por el contrario un material en gran medida isotrópico. Por lo que respecta a sus propiedades mecánicas, la composición se puede modificar dentro de un gran abanico. Es especialmente adecuada como material obturante con elasticidad blanda para aplicaciones en la construcción y la industria, por ejemplo para juntas de movimiento en construcciones o impermeabilizaciones en automóviles. También se puede emplear como adhesivo o material obturante amortiguador de vibraciones, o bien como revestimiento amortiguador de golpes y/o vibraciones. En el caso de su aplicación como material obturante para juntas, tras el endurecimiento por la humedad atmosférica se origina una junta dotada de una superficie libre de pegajosidad, capaz de resistir a la intemperie, que presenta en conjunto notables propiedades de elasticidad blanda en un amplio intervalo de temperaturas y un buen poder de recuperación, y es poco propensa al ensuciamiento.
50
55

60 Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Formas de realización de la invención especialmente preferidas son objeto de las reivindicaciones dependientes.

65 **Modo de realizar la invención**

Es objeto de la invención una composición monocomponente de endurecimiento por humedad que comprende

- a) al menos un poliisocianato **P**,
 b) al menos una aldimina **A** de fórmula (I),

5

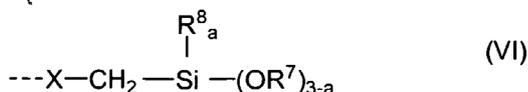


en donde

n representa 2 ó 3 ó 4,

10 E representa el radical orgánico de una amina n-valente **B** tras eliminar n grupos amino primarios, e
 Y representa un radical de hidrocarburo monovalente con 1 a 35 átomos de C, que eventualmente contiene al me-
 nos un heteroátomo,

c) al menos un organoalcoxisilano **OS**, que tiene al menos una agrupación de la fórmula (VI),



15

en donde

a representa 0 ó 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1,

R⁷ representa un radical alquilo con 1 a 5 átomos de C, en particular un radical metilo o etilo,

R⁸ representa un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C, en particular un radical metilo, y

20 X representa un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno sustituido,

d) al menos un ácido **S**;
 con las salvedades de que, en la composición,

- 25 (i) la relación **V1** entre el número de grupos aldimino y el número de grupos isocianato se sitúa en el intervalo de 0,2
 a 0,8, y de que
 (ii) la relación **V2** entre el número de grupos alcoxi del organoalcoxisilano **OS** y el número de grupos isocia-
 nato se sitúa en el intervalo de 0,1 a 0,5.

30 Las líneas de trazos en las fórmulas de este documento representan en cada caso el enlace entre un sustituyente y
 el resto de la molécula al que pertenece.

Los nombres de sustancias que comienzan por "poli" tales como polioli, poliisocianato o polialdehído designan en el
 presente documento a sustancias que formalmente contienen por molécula dos o más de los grupos funcionales que
 35 aparecen en su nombre.

El término "poliisocianato" abarca en el presente documento compuestos con dos o más grupos isocianato, con
 independencia de que se trate de diisocianatos monómeros, poliisocianatos oligómeros o polímeros con un peso
 40 molecular relativamente elevado que tengan grupos isocianato.

En el presente documento se designa con el término "organoalcoxisilano" a un compuesto que contiene silicio,
 caracterizado porque el átomo de silicio lleva unidos al menos un grupo alcoxi, en particular dos o tres grupos alcoxi,
 y también al menos un radical orgánico enlazado directamente y, por tanto, presenta al menos un enlace Si-C. En
 consecuencia, la expresión "grupo silano" designa al grupo que contiene silicio unido al radical orgánico del organo-
 45 alcoxisilano. Los organoalcoxisilanos, o sus grupos silano, tienen la propiedad de hidrolizarse al contacto con la
 humedad y de este modo liberar un alcohol, en particular metanol o etanol.

La expresión "tensión de estiramiento" designa la tensión que actúa en un material en estado estirado. La expresión
 "tensión al 100% de estiramiento" designa la tensión que actúa en un material que ha sido estirado al doble de su
 50 longitud.

En una forma de realización es adecuado como poliisocianato **P** un polímero de poliuretano **PUP** que tiene grupos
 isocianato.

55 La expresión "polímero de poliuretano" comprende todos los polímeros que se preparan mediante el denominado
 procedimiento de poliadición de diisocianato. Esto incluye también aquellos polímeros que están casi o por completo
 exentos de grupos uretano. Son ejemplos de polímeros de poliuretano los poliéter-poliuretanos, poliéster-
 poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

60 Se puede obtener un polímero de poliuretano **PUP** adecuado, en particular, de la reacción de al menos un polioli con

al menos un poliisocianato. Esta reacción se puede llevar a cabo haciendo reaccionar el polioliol y el poliisocianato por procedimientos usuales, por ejemplo a temperaturas de 50°C a 100°C, eventualmente con el empleo concomitante de catalizadores adecuados, siendo dosificado el poliisocianato de forma que sus grupos isocianato se encuentren en exceso estequiométrico con relación a los grupos hidroxilo del polioliol. Resulta ventajoso dosificar el poliisocianato de manera tal que se mantenga una relación NCO/OH de 1,3 a 5, en particular de 1,5 a 3. Se entiende por "relación NCO/OH" la proporción entre el número de grupos isocianato empleados con respecto al número de grupos hidroxilo empleados. Preferiblemente, después de la reacción de todos los grupos hidroxilo del polioliol queda en el polímero de poliuretano **PUP** un contenido de grupos isocianato libres de 0,5 a 15% en peso, de manera particularmente preferible de 0,5 a 5% en peso.

Eventualmente, el polímero de poliuretano **PUP** se puede preparar utilizando concomitantemente plastificantes, sin que los plastificantes utilizados contengan ningún grupo reactivo frente a isocianatos.

Para preparar un polímero de poliuretano **PUP** se pueden emplear como polioles, por ejemplo, los siguientes polioles usuales en el comercio o sus mezclas:

- polioxialquilenpolioles, también denominados polieterpolioles u oligoeteroles, que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- ó 1,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano o sus mezclas, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos tal como por ejemplo agua, amoníaco o compuestos con varios grupos OH ó NH tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, anilina, y mezclas de los compuestos antes mencionados. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpolioles que tienen un bajo grado de insaturación (medido según ASTM D-2849-69 y expresado en miliequivalentes de insaturación por gramo de polioliol (mEq/g)), preparados, por ejemplo, con ayuda de los denominados catalizadores de complejo de doble cianuro metálico (catalizadores DMC), como también polioxialquilenpolioles con un elevado grado de insaturación, preparados por ejemplo con ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos alcalinos.

Son particularmente adecuados polioxialquilen-dioles o polioxialquilen-trioles, en particular polioxietilen y polioxipropilendi- y -trioles

Son especialmente adecuados polioxialquilen-dioles y -trioles con un grado de insaturación inferior a 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1 000- 30 000 g/mol, así como polioxipropilendi-dioles y -trioles con un peso molecular de 400 - 8 000 g/mol.

Son asimismo particularmente adecuados los denominados polioxipropilendi-dioles terminados con óxido de etileno (en inglés "EO-endcapped", por "ethylene oxide"). Son éstos polioxipropilendi-dioles que se obtienen, por ejemplo, alcoxilando adicionalmente con óxido de etileno, una vez concluida la reacción de polipropoxilación, polioxipropilendi-dioles puros, en particular polioxipropilendi-dioles y -trioles, y que presentan de este modo grupos hidroxilo primarios.

- polieterpolioles injertados con estireno-acrilonitrilo o acrilonitrilo-metacrilato de metilo.
- poliesterpolioles, también denominados oligoesteroles, preparados por procedimientos conocidos, en particular la policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o la policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes di- o trihidroxílicos.

Son adecuados como poliesterpolioles, en particular, aquellos que están preparados a partir de alcoholes desde dihidroxílicos a trihidroxílicos, en particular dihidroxílicos, tales como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcohol 1,12-hidroxiestearílico, 1,4-ciclohexanodimetanol, diol de ácido graso dímero (dimerdiol), éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano o mezclas de los alcoholes antes mencionados, con ácidos di- o tricarboxílicos orgánicos, en particular ácidos dicarboxílicos, o sus anhídridos o ésteres, tales como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dímero, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido dimetil-tereftálico, ácido haxahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido de ácido trimelítico, o bien mezclas de los ácidos antes mencionados, y poliesterpolioles procedentes de lactonas tales como por ejemplo de ϵ -caprolactona e iniciadores tales como los alcoholes di- o trihidroxílicos antes mencionados.

Son poliesterpolioles particularmente adecuados los poliesterdioles.

- policarbonatopolioles, tales como los que son accesibles por reacción, por ejemplo, de los alcoholes antes mencionados - empleados para construir los poliesterpolioles - con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno.

- copolímeros de bloques portadores de al menos dos grupos hidroxilo, que tengan al menos dos bloques diferentes con estructura de poliéter, poliéster y/o policarbonato del tipo antes descrito, en particular polieterpoliester-poliolios.
- poliacrilato- y polimatacrlatopoliolios.
- 5 - grasas y aceites polihidroxifuncionales, por ejemplo grasas y aceites naturales, en particular aceite de ricino, o bien poliolios obtenidos por modificación química de grasas y aceites naturales - denominados oleoquímicos -, por ejemplo los epoxipoliésteres o epoxipoliéteres obtenidos por epoxidación de aceites insaturados y posterior apertura de anillo con ácidos carboxílicos o alcoholes, o bien poliolios obtenidos por hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados; o bien poliolios obtenidos a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación
- 10 tales como alcoholólisis u ozonólisis y posterior vinculación química, por ejemplo mediante transesterificación o dimerización, de los productos de degradación así obtenidos o sus derivados. En particular, son productos de degradación de grasas y aceites naturales, adecuados, ácidos grasos y alcoholes grasos, así como ésteres de ácidos grasos, en particular los ésteres metílicos (FAME), que pueden ser derivatizados, por ejemplo, mediante hidroformilación e hidrogenación para dar ésteres de hidroxi-ácidos grasos.
- 15 - polihidrocarburopolioliolios, también denominados oligohidrocarburoles, tales como por ejemplo poliolefinas, poli-isobutileno, poliisopreno, polihidroxifuncionales; copolímeros polihidroxifuncionales de etileno-propileno, etileno-butileno o etileno-propileno-dieno, tales como los fabricados, por ejemplo, por la razón social Kraton Polymers; polímeros polihidroxifuncionales de dienos, en particular de 1,3-butadieno, que en particular pueden ser preparados también por polimerización aniónica; copolímeros polihidroxifuncionales procedentes de dienos tales como 1,3-butadieno o mezclas de dienos y monómeros vinílicos tales como estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, isobutileno e isopreno, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno
- 20 polihidroxifuncionales, tales como los que se pueden preparar por ejemplo a partir de epóxidos o aminoalcoholes y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados con carboxilo (por ejemplo disponibles comercialmente bajo los nombres de Hypro® (anteriormente Hycar®) CTBN y CTBNX y ETBN de Nanoresins AG, Alemania, o de Emerald Performance Materials LLC); así como polímeros o copolímeros polihidroxifuncionales de dienos, hidrogenados.

Estos polioliolios mencionados tienen preferiblemente un peso molecular medio de 250 - 30 000, en particular de 400 - 20 000, y tienen preferiblemente una funcionalidad de OH media en el intervalo de 1,6 a 3.

- 30 Son preferidos como polioliolios los poliéter-, poliéster-, policarbonato- y poliacrilatopolioliolios, preferiblemente di- y trioliolios. Son especialmente preferidos polieterpolioliolios, en particular polioxipropileno- y polioxipropileno-polioxietileno-polioliolios, así como poliesterpolioliolios y polieterpoliesterpolioliolios líquidos.

Además de estos polioliolios mencionados, en la preparación del polímero de poliuretano **PUP** se pueden utilizar concomitantemente pequeñas cantidades de alcoholes di- o polihidroxílicos tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos, isómeros, 1,3- y 1,4- ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerina, pentaeritrita, azúcar-alcoholes tales como xilita, sorbita o manita, azúcares tales como sacarosa, otros alcoholes de alta funcionalidad, productos de bajo peso molecular de la alcoxi-

40 lación de los alcoholes di- y polihidroxílicos antes mencionados, así como mezclas de los alcoholes antes mencionados. Del mismo modo se pueden utilizar concomitantemente pequeñas cantidades de polioliolios con una funcionalidad de OH media superior a 3, por ejemplo azúcar-polioliolios.

- 45 Para la preparación de un polímero de poliuretano **PUP** que tenga grupos isocianato se emplean poliisocianatos aromáticos o alifáticos, en especial diisocianatos aromáticos o alifáticos.

Se denomina "isocianato aromático" a un compuesto orgánico que tiene exclusivamente grupos isocianato aromáticos. Se denomina "aromático" a un grupo isocianato que está unido a un radical aromático o heteroaromático. Se denomina "isocianato alifático" a un compuesto orgánico que contiene grupos isocianato alifáticos. Se denomina "alifático" a un grupo isocianato que está unido a un radical alifático, cicloalifático o arilalifático.

Son adecuados como poliisocianatos aromáticos, en particular, di- o triisocianatos monómeros tales como 2,4- y 2,6-

55 -toluendiisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros (TDI), 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polímero o PMDI), 1,3- y 1,4-fenildiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftalen-1,5-diisocianato (NDI), 3,3-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), dianisidindiisocianato (DADI), 1,3,5-tris-(isocianatometil)-benceno, tris-(4-isocianatofenil)-metano, tris-(4-isocianatofenil)-tiofosfato, oligómeros y polímeros de los isocianatos antes mencionados, así como cualesquiera mezclas de los isocianatos antes mencionados. Son preferidos MDI y TDI.

Son adecuados como poliisocianatos alifáticos, en particular, di- o triisocianatos monómeros tales como 1,4-

60 -tetrametilendiisocianato, 2-metilpentametileno-1,5-diisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 1,10-decametilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, lisina- y lisinaesterdiisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-metil-2,4- y -2,6-diisocianatociclohexano y cualquier

65 mezcla de estos isómeros (HTDI ó H₆TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isoforondiisocianato)

5 cianato ó IPDI), perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetanodiiisocianato (HMDI ó H₁₂MDI), 1,4-diiisocianato-2,2,6,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, m- y p-xililendiisocianato (m- y p-XDI), m- y p-tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiisocianato (m- y p-TMXDI), bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftaleno, isocianatos de ácidos gasos dímeros y trímeros tales como 3,6-bis-(9-isocianatononil)-4,5-di-(1-heptenil)-ciclohexeno (dimerildiisocianato), α,α,α',α',α'',α''-hexametil-1,3,5-mesitilentiisocianato, oligómeros y polímeros de los isocianatos antes mencionados, así como cualesquiera mezclas de los isocianatos antes mencionados. Son preferidos HDI e IPDI.

Son preferidos polímeros de poliuretano **PUP** con grupos isocianato aromáticos.

10 En otra forma de realización es adecuado como poliisocianato **P** un poliisocianato **PI** en forma de un di- o triisocianato monómero o de un oligómero de un diisocianato monómero o de un derivado de un diisocianato monómero, siendo adecuados como di- o triisocianato monómero, en particular, los di- y triisocianatos aromáticos y alifáticos antes mencionados.

15 Son particularmente adecuados como poliisocianato **PI** oligómeros o derivados de diisocianatos monómeros, en particular de HDI, IPDI, TDI y MDI. Son tipos comercialmente asequibles, en particular, biurets de HDI, por ejemplo como Desmodur® N 100 y N 3200 (de Bayer), Tolonate® HDB y HDB-LV (de Rhodia) y Duranate® 24A-100 (de Asahi-Kasei); HDI-isocianuratos, por ejemplo como Desmodur® N 3300, N 3600 y N 3790 BA (todos de Bayer), Tolonate® HDT, HDT-LV y HDT-LV2 (de Rhodia), Duranate® TPA-100 y THA-100 (de Asahi Kasei) y Coronate® HX (de Nippon Polyurethane); HDI-uretiones, por ejemplo como Desmodur® N 3400 (de Bayer); HDI-iminooxadiazindionas, por ejemplo como Desmodur® XP 2410 (de Bayer); HDI-alofanatos, por ejemplo como Desmodur® VP LS 2102 (de Bayer); IPDI-isocianuratos, por ejemplo en disolución como Desmodur® Z 4470 (de Bayer) o en forma sólida como Vestanat® T1890/100 (de Degussa); oligómeros de TDI, por ejemplo como Desmodur® IL (de Bayer); e isocianuratos mixtos a base de TDI / HDI, por ejemplo como Desmodur® HL (de Bayer).

20 Son particularmente adecuados, además, formas de MDI líquidas a temperatura ambiente (denominadas "MDI modificado"), que constituyen mezclas de MDI con derivados de MDI, tales como por ejemplo MDI-carbodiimidias o MDI-uretoniminas o MDI-uretanos, conocidas por ejemplo bajo nombres comerciales tales como Desmodur® CD, Desmodur® PF, Desmodur® PC (todas de Bayer), y mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polímero o PMDI), que se pueden obtener bajo nombres comerciales tales como Desmodur® VL, Desmodur® VL50, Desmodur® VL R10, Desmodur® VL R20 y Desmodur® VKS 20F (todos de Bayer), Isonate® M 309, Voranate® M 229 y Voranate® M 580 (todos de Dow) o Lupranat® M 10 R (de BASF).

35 Los poliisocianatos **PI** oligómeros antes mencionados constituyen habitualmente en la práctica mezclas de sustancias con diferentes grados de oligomerización y/o estructuras químicas. Tienen preferiblemente una funcionalidad de NCO media de 2,1 a 4,0, y contienen en particular grupos isocianurato, iminooxadiazindiona, uretdiona, uretano, biuret, alofanato, carbodiimida, uretonimina u oxadiazintriona. Estos oligómeros tienen preferiblemente un bajo contenido de diisocianatos monómeros.

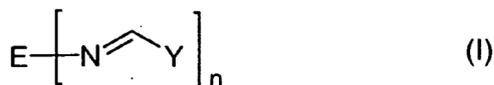
40 Son preferidos como poliisocianato **PI** formas líquidas a temperatura ambiente de MDI, así como los oligómeros de HDI, IPDI y TDI, en especial los isocianuratos y los biuretes.

En otra forma de realización, el poliisocianato **P** es una mezcla consistente en al menos un polímero de poliuretano **PUP** y al menos un poliisocianato **PI**, tal como han sido descritos más arriba.

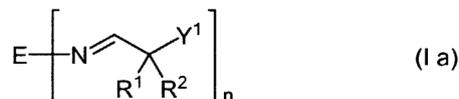
45 Preferiblemente, el poliisocianato **P** es un polímero de poliuretano **PUP** que tiene grupos isocianato aromáticos.

Habitualmente, el poliisocianato **P** está presente en una cantidad de 5 a 95% en peso, preferiblemente en una cantidad de 10 a 90% en peso, referida a la composición total. En composiciones cargadas, es decir, composiciones que contienen un material de carga, el poliisocianato **P** está presente preferiblemente en una cantidad de 5 a 60% en peso, en particular 10 a 50% en peso, referida a la composición total.

La composición de poliuretano monocomponente de endurecimiento por humedad abarca además al menos una aldimina **A** de la fórmula (I).



55 Una aldimina **A** de la fórmula (I) preferida es una aldimina **A1** de la fórmula (Ia) ó (Ib),





en donde

R¹ y R² o bien

5 de manera independiente entre sí representan en cada caso un radical de hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C, o bien representan conjuntamente un radical de hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de C, que es parte de un anillo carbocíclico con 5 a 8, preferiblemente 6, átomos de C, eventualmente sustituido.

10 Y¹ representa un radical de hidrocarburo monovalente con 1 a 32 átomos de C, que eventualmente tiene al menos un heteroátomo, en particular oxígeno en forma de grupos éter, carbonilo o éster;

Y² o bien

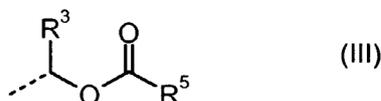
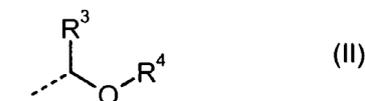
representa un radical arilo o heteroarilo sustituido o sin sustituir que tiene un tamaño de anillo de 5 a 8, preferiblemente 6, átomos, o bien representa



15 en donde R⁶ representa un átomo de hidrógeno o un radical alcoxi, o bien un radical alquenilo o arilalquenilo sustituido o sin sustituir con al menos 6 átomos de carbono; y E y n tienen los significados ya mencionados.

20 Preferiblemente, R¹ y R² representan en cada caso un radical metilo.

Además, preferiblemente Y¹ representa un radical de la fórmula (II) ó (III),



25 en donde

R³ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo, arilalquilo o un radical alcoxicarbonilo con 1 a 12 átomos de carbono;

30 R⁴ representa un radical de hidrocarburo con 1 a 30 átomos de C, que eventualmente contiene átomos de oxígeno de éter;

R⁵ o bien

representa un átomo de hidrógeno,

35 o bien representa un radical alquilo con 1 a 30 átomos de C, lineal o ramificado, eventualmente con porciones cíclicas y eventualmente con al menos un heteroátomo, en particular oxígeno en forma de grupos éter, carbonilo o éster, o bien representa un radical de hidrocarburo con 5 a 30 átomos de C, lineal o ramificado, mono o poliinsaturado, o bien representa un anillo de 5 o 6 miembros aromático o heteroaromático, eventualmente sustituido.

40 Preferiblemente, R³ representa un átomo de hidrógeno.

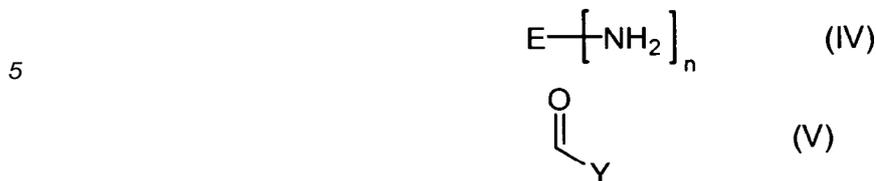
Preferiblemente, R⁴ representa un radical de hidrocarburo con 6 a 30, en particular con 11 a 30, átomos de C, que eventualmente contiene átomos de oxígeno de éter.

45 Preferiblemente, R⁵ representa un radical alquilo lineal o ramificado con 6 a 30, en particular con 11 a 30, átomos de C, eventualmente con porciones cíclicas y eventualmente con al menos un heteroátomo, o bien un radical de hidrocarburo con 6 a 30, en particular con 11 a 30, átomos de C, lineal o ramificado, mono o poliinsaturado.

50 Muy preferiblemente, R⁵ representa un radical alquilo C₁₁.

Son muy preferidas como aldimina **A** las aldiminas **A1** de la fórmula (I a) en las cuales Y¹ representa un radical de la fórmula (III).

Se puede obtener una aldimina **A** a través de una reacción de condensación con eliminación de agua entre al menos una amina **B** de la fórmula (IV) y al menos un aldehído **ALD** de la fórmula (V). El aldehído **ALD** se emplea en este caso de manera estequiométrica o en exceso estequiométrico con respecto a los grupos amino de la amina **B**.



En las fórmulas (IV) y (V), E, n e Y tienen los significados ya mencionados.

10 En una forma de realización, son adecuadas como amina **B** poliaminas con al menos dos grupos amino alifáticos primarios, tales como, en particular

- diaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas, por ejemplo etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propano-diamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3-butanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,3-pentanodiamina (DAMP), 1,5-pentanodiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-Neodiamin), 1,6-hexanodiamina, 2,5-dimetil-1,6-hexanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano (H₁₂-MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etil-5-metilciclohexil)-metano (M-MECA), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y sus mezclas, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2.2.1]heptano (NBDA), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCA), 1,8-mentanodiamina, 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]undecano y 1,3- y 1,4-xililendiamina;

25 - diaminas alifáticas que contienen grupos éter, por ejemplo bis-(2-aminoetil)-éter, 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,7-dioxadecan-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecan-3,10-diamina y oligómeros superiores de estas diaminas, bis-(3-aminopropil)politetrahydrofuranos y otras poli-tetrahydrofuran-diaminas con pesos moleculares en el intervalo de, por ejemplo, 350 a 5200, así como polioxi-alquilen-diaminas. Estas últimas representan típicamente productos de la aminación de polioxi-alquilen-dioles y se pueden conseguir por ejemplo bajo el nombre de Jeffamine® (de Huntsman), bajo el nombre de Polyetheramin (de BASF) o bajo el nombre de PC Amine® (de Nitroil). Son polioxi-alquilen-diaminas particularmente adecuadas Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® D-4000, Jeffamine® XTJ-511, Jeffamine® ED-600, Jeffamine® ED-900, Jeffamine® ED-2003, Jeffamine® XTJ-568, Jeffamine® XTJ-569, Jeffamine® XTJ-523, Jeffamine® XTJ-536, Jeffamine® XTJ-542, Jeffamine® XTJ-559, Jeffamine® EDR-104, Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® EDR-176; Polyetheramin D 230, Polyetheramin D 400 y Polyetheramin D 2000, PC Amine® DA 250, PC Amine® DA 400, PC Amine® DA 650 y PC Amine® DA 2000;

35 - triaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas tales como 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,3,5-tris-(aminometil)-benceno, 1,3,5-tris-(aminometil)-ciclohexano, tris-(2-aminoetil)-amina, tris-(2-aminopropil)-amina, tris-(3-aminopropil)-amina;

40 - polioxi-alquilen-triaminas, que representan típicamente productos de la aminación de polioxi-alquilen-trioles y se pueden conseguir, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Jeffamine® (de Huntsman), bajo el nombre de Polyetheramin (de BASF) o bajo el nombre de PC Amine® (de Nitroil), tales como por ejemplo Jeffamine® T-403, Jeffamine® T-3000, Jeffamine® T-5000; Polyetheramin T403, Polyetheramin T5000; y PC Amine® TA 403, PC Amine® TA 5000.

45 En otra forma de realización son adecuadas como amina **B** poliaminas con al menos dos grupos amino aromáticos primarios, en particular

50 - di- y triaminas aromáticas, tales como por ejemplo 1,2-, 1,3- y 1,4-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluilendiamina (TDA), 3,4-toluilendiamina, 3,5-dimetiltio-2,4- y -2,6-toluilendiamina, 3,5-di-2,4- y -2,6-toluilendiamina (DETDA), 2,4,6-trietil-1,3-fenilendiamina, 2,4,6-triisopropil-1,3-fenilendiamina, 3-etil-5-metil-2,4-toluilendiamina, 3,5-diisopropil-2,4-toluilendiamina, 3,5-bis-(1-metilpropil)-2,4-toluilendiamina, 3,5-bis-(terc.-butil)-2,4--toluilendiamina, 3-etil-5-isopropil-2,4-toluilendiamina, 5-isopropil-2,4-toluilendiamina, 5-(terc.-butil)-2,4--toluilendiamina, 4,6-bis-(1-metilpropil)-1,3-fenilendiamina, 4-isopropil-6-(terc.-butil)-1,3-fenilendiamina, 4-etil-6--isopropil-1,3-fenilendiamina, 4-etil-6-(2-metilpropil)-1,3-fenilendiamina, 4-etil-6-(1-metilpropil)-1,3-fenilendiamina, 4-etil-6-(2-metilpropil)-1,3-fenilendiamina, 4-isopropil-6-(1-metilpropil)-1,3-fenilendiamina, 4-(terc.-butil)-6-(2--metilpropil)-1,3-fenilendiamina, 4-ciclopentil-6-etil-1,3-fenilendiamina, 4-ciclopentil-6-isopropil-1,3-fenilendiamina, 4,6-diciclopentil-1,3-fenilendiamina, 3-isopropil-2,6-toluilendiamina, 2-metilpropil-(4-cloro-3,5-diamino-benzoato), terc.-butil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato), 2,6-diaminopiridina, melamina, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'--diaminodifenilmetano (MDA), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (MOCA), 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-

DEA), 3,3',5,5'-tetraetil-2,2'-dicloro-4,4'-diamino-difenilmetano (M-CDEA), 3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-MIPA), 3,3',5,5'-tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DIPA), 3,3',5,5'-tetra-(1-metilpropil)-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dimetil-5,5'-di-terc.-butil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-di-terc.-butil-4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), 4-amino-N-(4-aminofenil)-bencenosulfonamida, ácido 5,5'-metilendiantranílico, dimetil-(5,5'-metilendiantranilato), 1,3-propilen-bis-(4-aminobenzoato), 1,4-butilen-bis-(4-aminobenzoato), politetrametilen-óxido-bis-(4-aminobenzoato) (disponible como Versalink® de Air Products) y 1,2-bis-(2-aminofeniltio)-etano.

En otra forma de realización son adecuadas como amina **B** poliaminas con grupos amino aromáticos primarios y alifáticos primarios, tales como, en particular, 4-aminoetilanol, 4-aminometilanol, 4-[(4-aminociclohexil)metil]anol, 2-aminoetilanol, 2-aminometilanol, 2-[(4-aminociclohexil)metil]anol y 4-[(2-aminociclohexil)metil]anol.

Se denomina "alifática" o "alifático" a una amina o a un grupo amino en donde el átomo de nitrógeno está unido exclusivamente a radicales alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos. Se denomina "aromática" o "aromático" a una amina o a un grupo amino en donde el átomo de nitrógeno está unido directamente a al menos un radical aromático o heteroaromático.

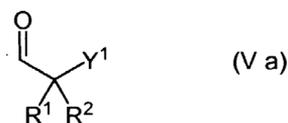
Preferiblemente, la amina **B** está seleccionada del grupo consistente en 1,6-hexametilendiamina, MPMD, DAMP, IPDA, TMD, 1,3-xilendiamina, 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]-decano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano, 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina; polioxialquilen-poliaminas con dos o tres grupos amino, en particular las disponibles bajo el nombre comercial Jeffamine® de los tipos D-230, D-400, D-2000, T-403 y T-5000 de Huntsman y compuestos de BASF o de Nitroil análogos a las mismas; 1,3- y 1,4-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluidilendiamina, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano; y mezclas de las poliaminas mencionadas.

De manera particularmente preferible, la amina **B** está seleccionada del grupo consistente en 1,6-hexametilendiamina, MPMD, DAMP, IPDA, TMD y polioxialquilen-poliaminas con dos o tres grupos amino, en particular las disponibles bajo el nombre comercial Jeffamine® de los tipos D-230, D-400 y T-403 de Huntsman y compuestos de BASF o de Nitroil análogos a las mismas.

Son adecuados como aldehído **ALD** aldehídos alifáticos primarios y secundarios, en particular propanal, 2-metilpropanal, butanal, 2-metilbutanal, 2-etilbutanal, pentanal, 2-metilpentanal, 3-metilpentanal, 4-metilpentanal, 2,3-dimetilpentanal, hexanal, 2-etilhexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, 2-metilundecanal, dodecanal, metoxiacetaldehído, ciclopropanocarboxaldehído, ciclopentancarboxaldehído, ciclohexancarboxaldehído y difenil-acetaldehído.

Son particularmente adecuados como aldehído **ALD** aldehídos que no sean enolizables, ya que éstos forman, en la reacción con aminas primarias, grupos aldimino que no pueden tautomerizarse a grupos enamino y por tanto, constituyen grupos amino particularmente bien bloqueados. En particular, los aldehídos alifáticos terciarios y aromáticos constituyen aldehídos no hidrolizables.

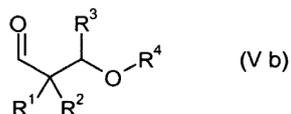
Son particularmente adecuados como aldehído **ALD** los aldehídos alifáticos terciarios **ALD1** de la fórmula (V a),



en donde R¹, R² e Y¹ tienen los significados ya mencionados.

Son aldehídos **ALD1** de la fórmula (V a) adecuados, en particular, el pivalaldehído (= 2,2-dimetil-propanal), 2,2-dimetil-butanal, 2,2-dietil-butanal, 1-metil-ciclopentancarboxaldehído, 1-metil-ciclohexancarboxaldehído; éteres de 2-hidroxi-2-metilpropanal y alcoholes tales como propanol, isopropanol, butanol y 2-etilhexanol; ésteres de ácido 2-formil-2-metilpropiónico o ácido 3-formil-3-metilbutírico y alcoholes tales como propanol, isopropanol, butanol y 2-etilhexanol; ésteres de 2-hidroxi-2-metilpropanal y ácidos carboxílicos tales como ácido butírico, ácido isobutírico y ácido 2-etilhexanoico; así como los éteres y ésteres, descritos en lo que sigue como particularmente adecuados, de 3-hidroxipropanales, butanales o aldehídos superiores análogos, 2,2-disustituidos, en particular de 2,2-dimetil-3-hidroxipropanal.

En una forma de realización son aldehídos **ALD1** particularmente adecuados los aldehídos **ALD2** de la fórmula (V b),

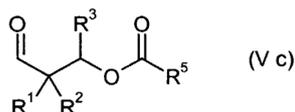


en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen los significados ya mencionados.

5 Los aldehídos **ALD2** de la fórmula (V b) representan éteres de 3-hidroxialdehídos alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos, 2,2-disustituídos, con alcoholes o fenoles de la fórmula $\text{R}^4\text{-OH}$, por ejemplo alcoholes o fenoles grasos. Por su parte, se pueden obtener 3-hidroxialdehídos 2,2-disustituídos apropiados mediante reacciones aldólicas, en particular reacciones aldólicas cruzadas, entre aldehídos alifáticos primarios o secundarios, en particular formaldehído, y aldehídos alifáticos secundarios, cicloalifáticos secundarios o arilalifáticos secundarios, tales como, en particular, isobutiraldehído, 2-metilbutiraldehído, 2-etilbutiraldehído, 2-metilvaleraldehído, 2-etilcapronaldehído, ciclopentancarboxaldehído, ciclohexancarboxaldehído, 1,2,3,6-tetrahidrobenzaldehído, 2-metil-3-fenilpropionaldehído, 2-fenilpropionaldehído (hidratropaldehído) o difenilacetaldehído. Son ejemplos de 3-hidroxialdehídos 2,2-disustituídos, adecuados, el 2,2-dimetil-3-hidroxiopropanal, 2-hidroxiacetil-2-metil-butanal, 2-hidroxiacetil-2-etil-butanal, 2-hidroxiacetil-2-metil-pentanal, 2-hidroxiacetil-2-etil-hexanal, 1-hidroxiacetil-ciclopentancarboxaldehído, 1-hidroxiacetil-ciclohexancarboxaldehído 1-hidroxiacetil-ciclohex-3-encarboxaldehído, 2-hidroxiacetil-2-metil-3-fenil-propanal, 3-hidroxi-2-metil-2-fenil-propanal y 3-hidroxi-2,2-difenil-propanal.

Son aldehídos **ALD2** particularmente adecuados el 2,2-dimetil-3-fenoxipropanal, 3-ciclohexiloxi-2,2-dimetilpropanal, 2,2-dimetil-3-(2-etilhexiloxi)-propanal, 2,2-dimetil-3-lauroxi-propanal y 2,2-dimetil-3-estearoxipropanal.

20 En otra forma de realización son aldehídos **ALD1** en particularmente adecuados los aldehídos **ALD3** de la fórmula (V c),



en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados ya mencionados.

25 Los aldehídos **ALD3** de la fórmula (V c) constituyen ésteres de los 3-hidroxialdehídos 2,2-disustituídos ya descritos, tales como, en particular, 2,2-dimetil-3-hidroxiopropanal, 2-hidroxiacetil-2-metil-butanal, 2-hidroxiacetil-2-etil-butanal, 2-hidroxiacetil-2-metil-pentanal, 2-hidroxiacetil-2-etil-hexanal, 1-hidroxiacetil-ciclopentancarboxaldehído, 1-hidroxiacetil-ciclohexancarboxaldehído 1-hidroxiacetil-ciclohex-3-encarboxaldehído, 2-hidroxiacetil-2-metil-3-fenil-propanal, 3-hidroxi-2-metil-2-fenil-propanal y 3-hidroxi-2,2-difenil-propanal, con ácidos carboxílicos adecuados.

30 Son ácidos carboxílicos adecuados para esta reacción, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos saturados, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valerianoico, ácido caproico, ácido 2-etilcaproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico; ácidos carboxílicos alifáticos monoinsaturados tales como ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúxico; ácidos carboxílicos alifáticos poliinsaturados tales como ácido linoleico, ácido linoléico, ácido oleosteárico, ácido araquidónico; ácidos carboxílicos cicloalifáticos tales como ácido ciclohexanocarboxílico; ácidos carboxílicos arilalifáticos tales como ácido fenilacético; ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido naftoico, ácido toluico, ácido anísico; isómeros de estos ácidos; mezclas de ácidos grasos procedentes de la saponificación técnica de aceites y grasas naturales tales como, por ejemplo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de lino, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de coco, aceite de palmiste y aceite de palma; así como monoalquil- y -arilésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como los que se obtienen por simple esterificación de ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidroisoftálico, ácido hexahidrotrefélico, ácido 3,6,9-trioxaundecanodioico y derivados similares de polietilenglicol, con alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, homólogos superiores e isómeros de estos alcoholes. Son preferidos ácidos carboxílicos con al menos 7 átomos de C, en particular los que tienen al menos 12 átomos de C.

50 En otra forma de realización, son particularmente adecuados como aldehído **ALD** de la fórmula (V) los aldehídos **ALD4** de la fórmula (V d),



55 en donde Y^2 tiene los significados ya indicados.

5 Son adecuados como aldehído **ALD4**, por una parte, aldehídos aromáticos tales como, en particular, benzaldehído, 2- y 3- y 4-tolualdehído, 4-etil- y 4-propil- y 4-isopropil y 4-butil-benzaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído, 2,4,5-trimetilbenzaldehído, 4-acetoxibenzaldehído, 4-anisaldehído, 4-etoxibenzaldehído, los di- y trialcóxibenzaldehídos isómeros, 2-, 3- y 4-nitrobenzaldehído, 2- y 3- y 4-formilpiridina, 2-furfuraldehído, 2-tiofencarbaldehído, 1- y 2-naftilaldehído, 3- y 4-feniloxi-benzaldehído, quinolin-2-carbaldehído y sus isómeros en posición 3, 4, 5, 6, 7 y 8, así como antracén-9-carbaldehído; y además glioxal, ésteres de ácido glioxálico tales como, por ejemplo, éster metílico de ácido glioxálico, aldehído cinámico y aldehídos cinámicos sustituidos.

10 Son preferidos como aldehído **ALD** de la fórmula (V) los aldehídos **ALD1** no enolizables de la fórmula (V a), **ALD2** de la fórmula (V b), **ALD3** de la fórmula (V c) y **ALD4** de la fórmula (V d). Son particularmente preferidos los aldehídos **ALD2** de la fórmula (V b) y **ALD3** de la fórmula (V c). Son preferidos en particular los aldehídos **ALD3** de la fórmula (V c), en particular aquellos en los cuales el radical R^5 tiene de 6 a 30 átomos de C. Son muy preferidos
15 aldehídos **ALD3** de la fórmula (V c), en los cuales el radical R^5 tiene de 11 a 30 átomos de C, inodoros. De éstos es especialmente preferido el 2,2-dimetil-3-lauroiloxi-propanal.

La aldimina **A** de la fórmula (I) está presente en la composición monocomponente de endurecimiento por humedad en una cantidad tal que la relación **V1** entre el número de grupos aldímico y el número de grupos isocianato en la composición se sitúa en el intervalo de 0,2 a 0,8, en particular de 0,3 a 0,6.

20 Las aldquinas **A1** de la fórmula (I a), que tienen como Y^1 un radical de la fórmula (III) con un radical R^5 que tiene de 6 a 30 átomos de C, tienen poco olor y son por tanto preferidas.

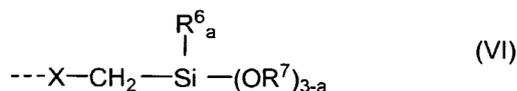
25 Las aldquinas **A1** de la fórmula (I a), que tienen como Y^1 un radical de la fórmula (III) con un radical R^5 que tiene de 11 a 30 átomos de C, son inodoras y, por tanto, particularmente preferidas.

Las composiciones que contienen tales aldquinas **A1** presentan antes, durante y después del endurecimiento, un olor escaso o nulo.

30 Se entiende indistintamente por sustancia "de escaso olor" y sustancia "con pequeña formación de olor", una sustancia cuyo olor es perceptible, es decir puede ser oída, sólo en pequeña medida por las personas, y que además no tiene un olor intenso tal como ocurre, por ejemplo, en el formaldehído, acetaldehído, isobutiraldehído, o disolventes tales como acetona, metiletilcetona o metilisobutilcetona, y en donde ese pequeño olor no es percibido por la mayoría de las personas como molesto o repugnante.

35 Se entiende por una sustancia "inodora" una sustancia que no es oída por la mayoría de las personas, es decir, que no presenta ningún olor perceptible.

40 La composición monocomponente de endurecimiento por humedad comprende además al menos un organoalcóxisilano **OS**, que no tiene ningún grupo reactivo frente a grupos isocianato, y que al menos tiene una agrupación de la fórmula (VI).



45 Tales silanos son denominados también silanos α -funcionales o, abreviadamente, α -silanos, ya que X se encuentra en posición α con respecto al átomo de silicio, es decir, está separado de éste por un grupo metileno. Los α -silanos presentan propiedades especiales. En particular, en comparación con los denominados silanos γ -funcionales, en los cuales un heteroátomo está separado del átomo de silicio por un radical propileno, presentan una reactividad muy alta con respecto a su hidrólisis.

50 Son particularmente adecuados como organoalcóxisilano **OS** los siguientes:

metacriloximetil-trimetoxisilano, metacriloximetil-dimetoximetilsilano, isocianatometil-trimetoxisilano, isocianatometil-dimetoximetilsilano, N-(trimetoxisililmetil)-O-metil-carbamato, N-(dimetoximetilsililmetil)-O-metil-carbamato, α -aminosilanos tales como N-ciclohexil-aminometil-trimetoxisilano, N-ciclohexil-aminometil-dimetoximetilsilano, N-fenil-aminometil-trimetoxisilano, N-fenil-aminometil-dimetoximetilsilano; y además organoalcóxisilanos α -funcionales correspondientes con grupos etoxi- en lugar de los grupos metoxi; y además aductos **AD** de α -aminosilanos con isocianatos o isotiocianatos, así como además formas oligómeras de los organoalcóxisilanos mencionados.

60 Muchos de los organoalcóxisilanos y aductos **AD** mencionados están comercialmente disponibles, en particular de Wakker Chemie.

- En una forma de realización, son adecuados como isocianatos o isotiocianatos para aductos **AD** monoisocianatos o monoisotiocianatos tales como, por ejemplo, isotiocianato de metilo, isotiocianato de etilo, isocianato de butilo, isocianato de hexilo, isocianato de fenilo, isotiocianato de fenilo, isocianato de p-toluensulfonilo e isocianatopropiltrimetoxisilano. Son isocianatos adecuados para aductos **AD**, además, poliisocianatos tales como, en particular, los mencionados poliisocianatos **PI**. Son isocianatos adecuados para aductos **AD**, además, polímeros de poliuretano que tengan grupos isocianato, en particular los mencionados polímeros de poliuretano **PUP**. Los aductos de polímeros de poliuretano que tienen grupos isocianato y α -aminosilanos pueden ser denominados también polímeros α -silanofuncionales.
- Son adecuados como organoalcoxisilano **OS**, además, otros polímeros α -silanofuncionales distintos de los ya mencionados. Son adecuados, por ejemplo, polímeros α -silanofuncionales con al menos una agrupación de la fórmula (VI), que se pueden obtener por reacción de polímeros hidroxifuncionales con, por ejemplo, isocianatometiltrimetoxisilano o isocianatometil-dimetoximetilsilano, siendo adecuados como polímeros hidroxifuncionales, en particular, polieterpolioles cuya cadena ha sido eventualmente prolongada con poliisocianatos.
- Si se emplea como organoalcoxisilano **OS** un α -aminosilano, se forma *in situ* en la composición un aducto **AD** con el poliisocianato **P** presente.
- Preferiblemente, el organoalcoxisilano **OS** tiene radicales metoxi o etoxi, de manera particularmente preferible radicales metoxi. Muy preferiblemente, el organoalcoxisilano **OS** tiene al menos una agrupación de la fórmula (VI), en la cual a representa cero o 1 y R⁷ representa un radical metilo.
- Se prefiere el organoalcoxisilano **OS** seleccionado del grupo consistente en metacriloximetiltrimetoxisilano, metacriloximetil-dimetoximetilsilano, isocianatometil-trimetoxisilano, isocianatometil-dimetoximetilsilano, N-(trimetoxisililmetil)-O-metil-carbamato, N-(dimetoximetilsililmetil)-O-metil-carbamato, N-ciclohexil-aminometil-trimetoxisilano, N-ciclohexil-aminometil-dimetoximetilsilano, N-fenil-aminometil-trimetoxisilano, N-fenil-aminometil-dimetoximetilsilano y polímeros α -silanofuncionales procedentes de la reacción de polieterpolioles de cadena eventualmente prolongada, con isocianatometil-trimetoxisilano o isocianatometil-dimetoximetilsilano; así como los correspondientes α -silanos de este grupo que tienen radicales etoxi en lugar de metoxi.
- Son particularmente preferidos como organoalcoxisilano **OS** el metacriloximetil-trimetoxisilano, N-(trimetoxisililmetil)-O-metil-carbamato y polímeros α -silanofuncionales procedentes de la reacción de polieterpolioles de cadena eventualmente prolongada, con isocianatometil-dimetoximetilsilano.
- El organoalcoxisilano **OS** está presente en la composición monocomponente de endurecimiento por humedad en una cantidad tal que la relación **V2** entre el número de grupos alcoxi del organoalcoxisilano **OS** y el número de grupos isocianato se sitúa en el intervalo de 0,1 a 0,5, en particular de 0,15 a 0,35.
- Al contacto con agua, los grupos silano del organoalcoxisilano **OS** se hidrolizan, siendo eliminados los grupos alcoxi en forma de alcohol.
- La composición monocomponente de endurecimiento por humedad comprende además al menos un ácido **S**.
- El ácido **S** es, en particular, un ácido de Brønsted cualquiera, tal como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido amidosulfúrico, ácido fosfórico, fosfatos de mono- y dialquilo y -arilo tales como fosfato de tridecilo, fosfato de dibutilo, fosfato de difenilo y fosfato de bis-(2-etilhexilo), ácido fosforoso, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido perclórico, ácido clórico, y cualesquiera ácidos de Brønsted orgánicos, así como mezclas de los ácidos de Brønsted antes mencionados.
- Son preferidos como ácido **S** ácidos de Brønsted orgánicos tales como, por ejemplo,
- ácidos carboxílicos, por ejemplo ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valeriánico, ácido isovaleriánico, ácido piválico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido araquídico, ácido behénico; ácidos policarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodiocio; ácidos mono- y policarboxílicos mono- y poliinsaturados tales como ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúxico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido ricinoleico, ácido ruménico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido sórbico; ácidos mono- y policarboxílicos cicloalifáticos tales como ácido ciclohexanocarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácidos resínicos, ácidos nafténicos; ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido mandélico, ácido hidroxibutírico, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico; ácidos carboxílicos alifáticos halogenados tales como ácido tricloroacético o ácido 2-cloropropiónico, ácidos mono- y policarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido salicílico, ácido gáli-

co, los ácidos toluicos, metoxibenzoicos, clorobenzoicos, nitrobenzoicos, isómeros de posición, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, mezclas técnicas de ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, ácidos versáticos; ácidos policarboxílicos procedentes de la polimerización o copolimerización de ácido acrílico y metacrílico;

- anhídridos de ácido carboxílico tales como anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y anhídrido de ácido hexahidrometilftálico, ésteres silílicos de ácidos carboxílicos orgánicos;
- ésteres silílicos de ácidos carboxílicos orgánicos;
- ácidos sulfónicos tales como ácido metilsulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido butilsulfónico, ácido 3-hidroxipropilsulfónico, ácido sulfoacético, ácido bencensulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido p-xilensulfónico, ácido 4-dodecibencensulfónico, ácido 1-naftalensulfónico, ácido dinonilnaftalensulfónico y ácido dinonilnaftalendisulfónico, así como ésteres de ácidos sulfónicos;
- ácidos fosfóricos orgánicos y fosfonatos de monoalquilo tales como ácido metilfosfoónico, ácido vinilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido 2-hidroxietilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido toluenfosfónico, ácido xilfosfónico, ácido fosfonoacético, ácido etidróico, éster etílico de ácido metilfosfónico;

15 y mezclas de los ácidos de Brønsted antes mencionados.

Se prefieren como ácido **S** ácidos de Brønsted orgánicos en forma de ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos, en particular ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico y ácido salicílico. Se prefiere particularmente el ácido salicílico.

20 El ácido **S** tiene un efecto catalítico sobre la hidrólisis de la aldimina **A**. De este modo se ejerce, dependiendo de la concentración y la fuerza del ácido, una aceleración más o menos intensa de la reacción de la aldimina **A** con grupos isocianato, en caso de que esté presente en la composición suficiente agua.

25 Usualmente, el ácido **S** está presente en la composición monocomponente de endurecimiento por humedad en una cantidad de 0,005 hasta 2 % en peso, preferiblemente de 0,01 bis 0,5% en peso.

Eventualmente, la composición monocomponente de endurecimiento por humedad comprende además al menos un catalizador de estaño **Z** en forma de un compuesto de dialquilestaño(IV). En particular, son adecuados como catalizador de estaño **Z** los siguientes:

dicarboxilatos de dibutil- y dioctilestaño tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTL), dilaurato de dioctilestaño (DOTL), diacetato de dibutilestaño (DBTA), diacetato de dioctilestaño (DOTA), bis(2-etilhexanoato) de dibutil-estaño, bis(2-etilhexanoato) de dioctilestaño, dibutilato de dioctilestaño, bis(neodecanoato) de dibutilestaño, diversatato de dibutilestaño, bis(metilmaleato) de dibutilestaño, bis(monobutilmaleato) de dibutilestaño, bis(octilmaleato) de dibutilestaño, dioctanoato de dibutilestaño, dioctanoato de dioctilestaño, bis(isooctanoato) de dibutilestaño, dipalmitato de dibutilestaño, diestearato de dibutilestaño, dioleato de dibutilestaño, dilinoleato de dibutilestaño, dilinolenato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño; dicetonatos de dibutil- y dioctilestaño tales como diacetilacetato de dibutilestaño, diacetilacetato de dioctilestaño; dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dioctilestaño, dibutóxido de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño (DBTO), óxido de dioctilestaño; estannoxanos tales como dibutil-laurildiestannoxano y Sn,Sn'-bis(trietilortosilicato-dibutil)-diestannoxano (Neostann™ U700 de Nitto Kasei); así como compuestos de dialquilestaño(IV) correspondientes con otros grupos alquilo en lugar de los grupos butilo u octilo.

Se prefiere el catalizador de estaño **Z** seleccionado del grupo consistente en dicloruro de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y dilaurato de dioctilestaño.

Es ventajoso un catalizador de estaño **Z** presente en la composición en una cantidad tal que la relación entre el número de átomos de estaño procedentes del catalizador de estaño **Z** y el número de grupos isocianato no baje del valor de 0,005.

El catalizador de estaño **Z** acelera la hidrólisis de los grupos silano y la reacción de los grupos isocianato con, por ejemplo, agua y alcohol.

La composición monocomponente de endurecimiento por humedad comprende eventualmente otros componentes, en particular sustancias auxiliares y aditivos habituales en composiciones de poliuretano, por ejemplo los siguientes:

- plastificantes, en particular ésteres de ácidos carboxílicos tales como ftalatos, en particular ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo o ftalato de diisodecilo, adipatos, en particular adipato de dioctilo, azelatos y sebacatos, ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos y sulfónicos o polibutenos;
- polímeros termoplásticos no reactivos tales como, por ejemplo homo- o copolímeros de monómeros insaturados, en particular del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y (met)acrilato de alquilo, en particular polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliisobutilenos, copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) y poli- α -olefinas atácticas (APAO);
- disolventes;
- materiales de carga inorgánicos y orgánicos, por ejemplo carbonatos de calcio molidos o precipitados, que

eventualmente están revestidos con ácidos grasos, en particular estearatos, barita (BaSO_4 , también llamada espato pesado), harinas de cuarzo, caolines calcinados, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silícicos, en particular ácidos silícicos ultradispersos procedentes de procesos de pirólisis, negros de humo, en particular negros de humo preparados industrialmente (denominados en lo sucesivo "negro de humo", PVC en polvo o esferas huecas;

- fibras, por ejemplo a base de polietileno;
- pigmentos, por ejemplo óxido de titanio u óxidos de hierro;
- otros catalizadores, que aceleran la reacción de los grupos isocianato, por ejemplo compuestos de estaño(II) tales como dioctoato de estaño y bis(neodecanoato) de estaño, compuestos de bismuto tales como trioctoato de bismuto y tris(neodecanoato) de bismuto, y compuestos que contienen grupos amino terciarios tales como 2,2'-dimorfolinodietiléter y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano;
- modificadores de la reología tales como, por ejemplo, agentes espesantes o agentes tixotropizantes, por ejemplo compuestos de urea, ceras de poliamida, bentonitas o ácidos silícicos pirógenos;
- agentes desecantes, tales como, por ejemplo, tamices moleculares, óxido de calcio, isocianatos altamente reactivos tales como p-tosilisocianato, ortoformiatos, ésteres del ácido silícico tales como tetrametoxi- o -etoxisilano;
- otros organoalcoxisilanos, tales como, por ejemplo, vinilsilanos, alquilsilanos, arilsilanos u organoalcoxisilanos γ -funcionales tales como, en particular, epoxisilanos, (met)acilsilanos, isocianatosilanos, carbamatosilanos, S-(alquilcarbonil)-mercaptosilanos y aldiminosilanos, así como formas oligómeras de estos silanos;
- estabilizadores contra el calor, luz y radiación UV;
- sustancias inhibidoras de la llama;
- sustancias tensioactivas tales como, por ejemplo, agentes humectantes, agentes nivelantes, agentes desaireantes o antiespumantes;
- biocidas tales como, por ejemplo, algicidas, fungicidas o sustancias inhibidoras del crecimiento de hongos;

así como otras sustancias que se emplean usualmente en composiciones de poliuretano monocomponentes de endurecimiento por humedad.

En caso del empleo de tales componentes adicionales resulta ventajoso cuidar de que éstos no afecten fuertemente a la estabilidad de la composición durante el almacenamiento. es decir, que durante el almacenamiento de la composición con exclusión de humedad no produzcan en un grado significativo la reticulación de los grupos isocianato. Esto significa, en particular, que los aditivos utilizados no deben contener nada de agua, o como máximo trazas de la misma. Puede ser oportuno secar químicamente o físicamente determinados aditivos antes de incorporarlos mezclándolos en la composición.

La composición monocomponente de endurecimiento por humedad se prepara y se conserva con exclusión de la humedad. Es estable frente al almacenamiento, es decir, se puede conservar, con exclusión de la humedad en un envase o disposición adecuados, tales como por ejemplo un bidón, una bolsa o un cartucho, durante un período de tiempo desde varios meses hasta un año y más, sin que se altere en sus propiedades de aplicación o en sus propiedades después del endurecimiento en un grado relevante para su uso. Usualmente, la estabilidad frente al almacenamiento se determina mediante la medida de la viscosidad o de la fuerza necesaria para su extrusión. Son especialmente estables frente al almacenamiento composiciones que contienen grupos isocianato aromáticos, cuando está presente como aldimina **A** una aldimina **A1** no enolizable de la fórmula (Ia) o Ib).

Los grupos aldimino de la aldimina **A** tienen la propiedad de hidrolizarse al contacto con la humedad. Los grupos isocianato presentes en la composición reaccionan con la amina **B** que se libera formalmente en la hidrólisis. De este modo se libera el correspondiente aldehído **ALD** de la fórmula (V). Por tanto, la reacción de los grupos isocianato con la aldimina **A** que se hidroliza no tiene que transcurrir necesariamente a través de la amina **B**. Evidentemente, también son posibles reacciones con intermedios de la hidrólisis de la aldimina **A**. Por ejemplo, se puede pensar que la aldimina **A** que se hidroliza reaccione directamente, en forma de un hemiaminal, con los grupos isocianato.

Además, los grupos silano del organoalcoxisilano **OS** tienen la propiedad de hidrolizarse al contacto con la humedad. Gracias al hecho de que los organoalcoxisilanos **OS** son α -silanos, la hidrólisis al contacto con la humedad se produce sustancialmente más rápidamente que en el caso de otros organoalcoxisilanos. En la hidrólisis se forman grupos Si-OH, denominados grupos silanol, con liberación de alcohol. El alcohol liberado, en particular metanol o etanol, puede reaccionar con grupos isocianato presentes, formándose en cada caso un grupo O-alquilcarbamato. En caso de que no esté disponible ningún grupo isocianato como copartícipe de reacción para el metanol que se libera, éste se difunde paulatinamente fuera de la composición. Por su parte, los grupos silanol que se originan pueden condensarse entre sí para formar agrupaciones Si-O-Si, con liberación de agua.

Además, los grupos isocianato presentes pueden reaccionar directamente con la humedad. En este caso, a partir de dos grupos isocianato se forma, con eliminación de una molécula de CO_2 , un grupo urea.

En el caso de la reacción de las aldiminas **A** que se hidrolizan, con grupos isocianato, y en el caso de la reacción directa de grupos isocianato con la humedad, se trata de reacciones denominadas "de reticulación". Como resultado de estas reacciones, finalmente la composición se endurece, este proceso se denomina también reticulación.

En el caso de la reacción del alcohol con grupos isocianato se trata de una reacción denominada "de interrupción de cadena". Los grupos O-alkilcarbamato así formados ya no pueden continuar reaccionando con otros grupos isocianato. Por tanto, los grupos isocianato están "bloqueados". Los grupos O-alkilcarbamato de la composición conducen a una pérdida de lugares de reticulación, y por consiguiente a una disminución de la elasticidad y propiedades mecánicas de la composición endurecida, es decir, a propiedades más bien plásticas.

La humedad necesaria para la reacción de endurecimiento puede provenir del aire (humedad atmosférica), o bien se puede poner en contacto la composición con un componente que contenga agua, por ejemplo mediante aplicación con brocha, por ejemplo con un medio de alisado, o mediante rociado, o bien se puede añadir a la composición, al aplicarla, un componente que contenga agua, por ejemplo en forma de una pasta que contiene agua, que, por ejemplo, se entremezcla por medio de un mezclador estático.

Preferiblemente, la composición se enfría por medio de la humedad atmosférica.

La composición monocomponente de endurecimiento por humedad descrita se caracteriza porque se endurece por medio de la humedad de manera tal que el material así resultante puede presentar propiedades mecánicas en sí variables dependiendo de la disponibilidad de la humedad. Según las condiciones de endurecimiento, pueden existir dentro del material zonas con diferente comportamiento de deformación, desde predominantemente elástico hasta predominantemente plástico, que gradualmente se transforman una en otra. En particular, la composición endurece de forma tal que las regiones que están inmediatamente en contacto con la humedad - una capa expuesta al aire, o bien una capa situada sobre un sustrato permeable a la humedad o que cede humedad - endurecen para dar un material con propiedades predominantemente elásticas, mientras que las zonas que están en contacto con la humedad sólo de manera interpuesta, a las cuales llega en particular a través de efectos de difusión desde zonas vecinas - capas situadas en el interior, o bien capas situadas sobre sustratos impermeables a la humedad y que no ceden nada de humedad - endurecen para dar un material con mayores o menores propiedades plásticas, siendo mayor el grado de plasticidad de una región del material cuanto mayor es su distancia a la fuente de humedad. En lo referente a las propiedades mecánicas, a partir de un material isotrópico antes del endurecimiento, por reacción con la humedad se origina un material anisótropo de fuera hacia dentro.

Este comportamiento de endurecimiento que conduce a propiedades de material anisótropas es sorprendente. Una posible explicación para ello, pero que sin embargo no debe limitar la invención, reside en la hipótesis de que el alcohol liberado por causa de la hidrólisis del organoalcoxisilano **OS** se difunde preferiblemente hacia el interior, hacia capas de material aún no endurecidas, en lugar de difundirse hacia el exterior, a través de la capa de material ya endurecida, y desde allí evaporarse; de este modo los grupos isocianato situados en el interior de la composición aplicada pueden reaccionar principalmente con alcohol, antes que entrar en contacto con grupos aldimino y/o con la humedad, y así conducir a un material más bien plástico.

La aparición del comportamiento de endurecimiento descrito se puede aprovechar para, por medio de la adecuada regulación del aporte de humedad, producir un material que - de manera similar a una manguera de agua llena - posea una cubierta predominantemente elástica y un núcleo predominantemente plástico.

En particular, a partir de la composición monocomponente de endurecimiento por humedad que se ha descrito con detalle en lo que antecede, se obtiene a través del endurecimiento por medio de la humedad atmosférica una composición anisótropa con una cubierta predominantemente elástica y un núcleo predominantemente plástico.

Para que se creen las propiedades de material anisótropas que se han descrito, resulta decisivo que los componentes esenciales de la composición estén presentes en relaciones de cantidad armonizadas entre sí, tal como se definen por medio de las relaciones **V1** y **V2**.

Así, la cantidad de aldimina **A** preestablecida para la relación **V1** es necesaria para impedir la formación de burbujas y para que se forme una "piel" elástica y resistente. Si se emplea menos aldimina **A** de lo establecido, existe el riesgo de formación de burbujas y de que se forme una "piel" delgada; si, por el contrario, se emplea más aldimina **A** de lo establecido, se forma una "piel" mecánicamente débil; en ambos casos, la composición endurecida es menos resistente en su conjunto.

Además, la cantidad de un organosiloxano **OS** establecida para la relación **V2** es necesaria para que, en el caso del endurecimiento por la humedad atmosférica, tengan lugar en el interior suficientes reacciones de interrupción de cadena, con el fin de obtener un núcleo con propiedades predominantemente plásticas, que sea suficientemente grande; si se emplea menos organoalcoxisilano **OS** de lo preestablecido, ya no se produce ninguna anisotropía significativa; a la inversa, si se emplea más organoalcoxisilano **OS** de lo preestablecido, la porción de material predominantemente plástico en el interior es muy grande, con lo cual la "piel" elástica es muy delgada y la composición endurecida es menos resistente en su conjunto.

Finalmente, la presencia de un ácido **S** en la composición descrita es necesaria para acelerar la hidrólisis de la

aldimina **A** y posibilitar con ello la formación de la "piel" elástica.

5 El grado de las propiedades anisótropas del material depende además del grosor de la capa y de la geometría de la composición aplicada. Resulta especialmente ventajoso para ello que la composición sea aplicada y endurecida con un espesor de capa suficientemente grande, típicamente de al menos algunos milímetros.

10 No es absolutamente necesario un catalizador de estaño **Z** como componente de la composición descrita, para conseguir propiedades anisótropas del material, ya que el organoalcoxilano **OS** α -funcional presente libera tan rápidamente alcohol en contacto con la humedad que incluso sin catálisis adicional por medio de un catalizador de estaño **Z** se llega a un bloqueo claro de los grupos isocianato del interior de la composición y, por tanto, a un endurecimiento anisótropo. En caso de que se emplee un catalizador de estaño **Z**, resulta ventajoso emplear éste en una cantidad no demasiado elevada, ya que de lo contrario la "piel" elástica es muy delgada y la composición endurecida en su conjunto es menos resistente, y por otra parte disminuye la estabilidad térmica de la composición endurecida.

15 Sin embargo, en caso de que no se deseen propiedades anisótropas del material, la composición monocomponente de endurecimiento por humedad también puede endurecerse para proporcionar un material amplia o completamente isótropo, en particular mezclando esencialmente de manera homogénea la composición, al aplicarla, con una cantidad suficiente de agua, por ejemplo entremezclando en la composición, por medio de un mezclador estático, una pasta que contiene agua. De este modo se encuentra disponible en toda la composición agua en cantidad suficiente, lo que conduce a que la composición se endurezca para formar un material isótropo con resistencia y elasticidad en conjunto comparativamente superiores.

20 Por tanto, a partir de la composición monocomponente de endurecimiento por humedad que se ha descrito con detalle en lo que antecede, se obtiene a través del endurecimiento por medio de agua entremezclada de manera esencialmente homogénea, o de un componente que contiene agua, entremezclado de manera esencialmente homogénea, una composición isótropa.

25 Es decir, las propiedades mecánicas de la composición se pueden modificar dentro de un amplio intervalo no sólo mediante la selección de los componentes de la composición y sus proporciones relativas, sino también por el tipo de endurecimiento.

30 La composición monocomponente de endurecimiento por humedad es adecuada como adhesivo, material obturante, masa de relleno, o revestimiento.

35 Es adecuada, en particular, para aplicaciones en las cuales se requieren propiedades de elasticidad blanda o amortiguadoras, por ejemplo sustancias obturantes con elasticidad blanda para juntas de movimiento en construcciones en altura o en horizontal, impermeabilizaciones o revestimientos amortiguadores de vibraciones en aparatos o motores, o revestimientos protectores contra golpes, por ejemplo como protección de los bajos de automóviles.

40 La composición monocomponente de endurecimiento por humedad es especialmente adecuada como material obturante con elasticidad blanda para juntas de movimiento en construcciones sobre subsuelos abiertos a la difusión tales como, en particular, madera, hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso y piedras naturales tales como granito o mármol, así como materiales sintéticos porosos. Gracias a sus propiedades de material anisótropas, estas juntas presentan propiedades ventajosas tales como, en particular, una superficie robusta, libre de pegajosidad, un buen poder de recuperación, y valores bajos de tensión de estiramiento a 23°C y a -20°C.

45 En este caso resulta particularmente ventajoso que, con un material que tiene superficies libres de pegajosidad, se puedan conseguir tensiones al 100% de estiramiento de $\leq 0,4$ MPa a temperatura ambiente y de $\leq 0,6$ MPa a -20°C, tal como se requiere en un material obturante para juntas, de elasticidad blanda, de uso en construcción en altura, de la clase 25LM según EN ISO 11600.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para pegar un sustrato **S1** con un sustrato **S2**, que comprende los pasos de:

55 α) aplicar la composición que se ha descrito con detalle en lo que precede sobre un sustrato **S1**;
 β) poner en contacto la composición aplicada con un sustrato **S2**, dentro del tiempo de uso de la composición una vez abierta;

o bien

60 α') aplicar la composición que se ha descrito con detalle en lo que precede sobre un sustrato **S1** y sobre un sustrato **S2**;

β') poner en contacto mutuo la composición aplicada, dentro del tiempo de uso de la composición una vez abierta;

en donde el sustrato **S2** consiste en el mismo material que el sustrato **S1** o en uno diferente.

65

Se entiende aquí por "tiempo de uso una vez abierto" el tiempo durante el cual aún no se ha formado ninguna "piel" o película sobre la superficie de la composición aplicada. Se puede denominar también "tiempo de formación de película".

5 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para obturar. Este comprende el paso de:

α") aplicar entre un sustrato **S1** y un sustrato **S2** la composición que se ha descrito con detalle en lo que precede, de manera que la composición esté en contacto con el sustrato **S1** y el sustrato **S2**;

en donde el sustrato **S2** consiste en el mismo material que el sustrato **S1** o en uno diferente.

10

Habitualmente, el material obturante es introducido a presión dentro de lo que se denomina una "junta".

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para revestir un sustrato **S1**. Este comprende el paso de:

15

α") aplicar sobre un sustrato **S1** la composición que se ha descrito con detalle en lo que precede.

En estos procedimientos son apropiados sustratos **S1** y/o **S2**, en particular

20 - vidrio, cerámica vítrea, hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso y piedras naturales tales como granito o mármol:

- metales o aleaciones tales como aluminio, acero, hierro, metales no féreos, metales zincados;

- cuero, materiales textiles, papel, madera, materiales derivados de la madera unidos con resina, materiales compuestos de resina y textiles, y otros de los denominados "materiales compuestos con polímero",

25 - materiales sintéticos tales como poli(cloruro de vinilo) (PVC duro y blando), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), SMC (*Sheet Moulding Compounds*, compuestos de moldeo en láminas), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliésteres, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliésteres, resinas epoxídicas, poli-uretanos (PUR), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), polietileno (PE) o polipropileno (PP), copolímeros de etileno/propileno (EPM) y terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), en donde los materiales sintéticos pueden haber sido sometidos a tratamiento superficial preferiblemente por medio de plasma, corona o llama;

30

Se prefiere especialmente un procedimiento para obturar sustratos **S1** y/o **S2** abiertos a la difusión frente a la humedad. Estos sustratos son, en particular, sustratos tales como madera, hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso y piedras naturales tales como granito o mármol, así como materiales sintéticos porosos.

35

En caso necesario, se puede someter a los sustratos a pretratamiento antes de aplicar la composición. Tales pretratamientos comprenden, en particular, procedimientos de limpieza físicos y/o químicos, por ejemplo lijadura, abrasión con chorro de arena, cepillado o similares, o bien tratamiento con limpiadores o disolventes, o la aplicación de un inductor de la adherencia, una disolución inductora de la adherencia o una imprimación.

40

La aplicación de la composición puede realizarse dentro de un amplio espectro de temperaturas. En particular, la composición se aplica a temperatura ambiente. No obstante, la composición se puede aplicar también tanto a temperaturas inferiores como a temperaturas superiores.

45

A partir de estos procedimientos para adherir, obturar o revestir, que han sido descritos - o bien como consecuencia del empleo de la composición que se ha descrito con detalle en lo que antecede, como adhesivo, material obturante, masa de relleno o revestimiento - se origina un artículo.

50

Este artículo es, en particular, una construcción, en particular una construcción en altura o en horizontal, o bien una mercancía industrial o un bien de consumo, en particular una ventana, un aparato doméstico, o un medio de transporte, en particular un vehículo acuático o terrestre, preferiblemente un automóvil, un autobús, un camión, un tren o una embarcación, o bien una pieza constructiva de un medio de transporte, o bien un artículo de la industria del mueble, textil o del embalaje.

55

La composición descrita presenta preferiblemente una consistencia pastosa con propiedades de estructura viscosa. Cuando se emplea como adhesivo o material obturante, una composición pastosa semejante se aplica por medio de un dispositivo adecuado. Son métodos adecuados para la aplicación de un adhesivo o material obturante pastoso, por ejemplo, la aplicación desde cartuchos habituales en el comercio, que preferiblemente son accionados manualmente. Es posible también la aplicación por medio de aire comprimido desde un cartucho usual en el comercio o desde un bidón o un cubo por medio de una bomba propulsora o de una extrusora, eventualmente por medio de un robot aplicador.

60

Ejemplos

65 1. Descripción de los métodos de medida

La viscosidad se midió en un viscosímetro de cono y placa Physica UM (diámetro del cono 20 mm, ángulo del cono 1°, distancia de la punta del cono a la placa 0,05 mm, velocidad de cizalladura desde 10 hasta 1000 s⁻¹).

5 El **contenido de amina**, es decir, el contenido total de grupos aldímico y grupos amino libres en los compuestos preparados, se determinó por titulación (con HClO₄ 0,1 N en ácido acético glacial, frente a violeta cristal), y se indica siempre en mmol de N/g.

2. Preparación de aldíminas

Aldimina A-1

10 En un matraz redondo se dispusieron, bajo atmósfera de nitrógeno, 55,0 g (0,19 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxi-propanal destilado. Con agitación enérgica se añadieron lentamente, desde un embudo de adición por goteo, 15,6 g (0,18 mol N) de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina, IPDA; Vestamin® IPD, Degussa; contenido de amina 11,68 mmol N/g). Después de esto se eliminaron los componentes volátiles mediante vacío (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 67,1 g de un aceite transparente incoloro con un contenido de amina de 2,73 mmol N/g y una viscosidad de 190 mPa·s a 20°C.

3. Preparación de composiciones

Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos Comparativos 5 a 8

20 Para cada Ejemplo se elaboraron los respectivos componentes de acuerdo con la Tabla 1, en las partes en peso que se indican y sin secado previo, en una mezcladora a vacío y con exclusión de la humedad, para dar una pasta homogénea, que se envasó inmediatamente en un cartucho de aluminio interiormente barnizado, y se cerró el cartucho de manera estanca al aire.

25 Como *TDI* (toluendiisocianato) se utilizó Desmodur® T 80 P de Bayer.

Se emplearon los siguientes silanos:

30 *XL63*: N-(trimetoxisililmetil)-O-metil-carbamato (Geniosil® XL 63, Wacker Chemie),
XL33: (metacriloximetil)trimetoxisilano (Geniosil® XL 33, Wacker Chemie),
XL36: (metacriloximetil)trietoxisilano (Geniosil® XL 36, Wacker Chemie),
TEO: tetraetoxisilano (= ortosilicato de tetraetilo) (ABCR GmbH),
TMS: tetrametoxisilano (= ortosilicato de tetrametilo) (ABCR GmbH),
A187: 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (Silquest® A-187, Momentive Performance Materials).

35 El polímero **P-1** se preparó de la manera siguiente:

40 Se hicieron reaccionar 3080 g de polioxipropilen-diol (Acclaim® 4200 N, Bayer; índice de OH 28,1 mg KOH/g), 1540 g de polioxipropilenpolioxietilen-triol (Caradol® MD34-02, Shell; índice de OH 35,0 mg KOH/g) y 385 g de toluendiisocianato (TDI; Desmodur® T 80 P, Bayer), a 80°C, para dar un polímero de poliuretano terminado con NCO que tenía un contenido de grupos isocianato libres, determinado por titulación, de 1,53% en peso.

El polímero **P-2** se preparó de la manera siguiente:

45 Se hicieron reaccionar 590 g de polioxipropilen-diol (Acclaim® 4200 N, Bayer; índice de OH 28,1 mg KOH/g), 1180 g de polioxipropilenpolioxietilen-triol (Caradol® MD34-02, Shell; índice de OH 35,0 mg KOH/g) y 230 g de isoforondiiisocianato (IPDI; Vestanat® IPDI, Degussa), según procedimientos conocidos y a 80°C, para dar un polímero de poliuretano terminado con NCO que tenía un contenido de grupos isocianato libres, determinado por titulación, de 2,10% en peso.

50 El *agente espesante* se preparó de la manera siguiente:

En una mezcladora a vacío se dispusieron 3000 g de ftalato de diisodécilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF) y 480 g de 4,4'-metilendifenildiisocianato (MDI, Desmodur® 44 MC L, Bayer), y se calentó ligeramente. Después se añadieron gota a gota lentamente, con agitación enérgica, 270 g de monobutilamina. La pasta resultante se continuó agitando, bajo vacío y con enfriamiento, durante una hora.

55

Tabla 1: Composición de los materiales obturantes. ^a 5% en peso en adipato de dioctilo.

Ejemplo	1	2	3	4	5 (compara- tivo)	6 (compara- tivo)	7 (compara- tivo)	8 (compara- tivo)
Polímero P-1	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00
Polímero P-2	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Dialdimina	A-1, 3,18	A-1, 3,18	A-1, 2,11	A-1, 2,11	-	A-1, 3,18	A-1, 3,18	-

Ejemplo	1	2	3	4	5 (compara- tivo)	6 (compara- tivo)	7 (compara- tivo)	8 (compara- tivo)
Ftalato de diisodécilo	0,87	0,85	1,05	2,04	4,05	0,96	0,82	4,05
Greda	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00
Agente espesante	28.00	28.00	28.00	28.00	28.00	28.00	28.00	28.00
Dióxido de titanio	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
TDI	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Organoalcoxisilano	XL63, 0,35	XL33, 0,37	XL36, 0,44	XL63, 0,15	XL63, 0,35	TEO, 0,26	A187, 0,40	XL63, 0,35
Acido salicílico ^a	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Dilaurato de dibutilestano ^a	0,10	0,10	0,80	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Relación V1 [aldimina/NCO]	0,60	0,60	0,40	0,40	0	0,60	0,60	0
Relación V2 [alcoxi/NCO]	0,35	0,35	0,35	0,15	0,35	0,35	0,35	0,35

Los materiales obturantes así obtenidos se ensayaron en cuanto a sus propiedades de aplicación, comportamiento de endurecimiento y propiedades después del endurecimiento.

- 5 Como medida de las propiedades de aplicación se recurrió a la estabilidad y a la propiedad de formación de filamento. Para determinar la **estabilidad** se aplicó el material obturante, mediante una pistola para cartuchos a través de una boquilla triangular en forma de un cordón triangular que discurría horizontalmente, con un diámetro de la base de 8 mm y una altura (distancia del vértice del triángulo a la base) de 20 mm, sobre un trozo de cartón dispuesto en posición vertical. Al cabo de 5 minutos se midió la distancia que había descendido el vértice, es decir, lo que se había desplazado desde la posición original en medio del triángulo. Se asignó una puntuación de "muy buena" cuando el vértice se encontraba en una posición que no se había modificado nada en absoluto o casi nada, y de "buena" si el vértice se encontraba entre el centro y el extremo de la base. La **formación de filamento** se determinó cualitativamente aplicando un poco de material obturante, mediante una pistola para cartuchos, sobre un trozo de cartón sujeto a una pared, retirando la pistola de cartuchos en un movimiento de retroceso rápido una vez terminada la aplicación, y midiendo la longitud del filamento que quedaba en el punto de rotura.

Para evaluar el comportamiento de endurecimiento se recurrió por una parte al **tiempo hasta la formación de "piel"** (el tiempo que transcurre hasta que desaparece la pegajosidad, en inglés "tack-free time"). Para ello se aplicaron sobre cartón algunos gramos del material obturante, calentado hasta la temperatura ambiente, con un espesor de capa de unos 2 mm, y en un clima normalizado ($23 \pm 1^\circ\text{C}$ y humedad relativa de $50 \pm 5\%$) se determinó el tiempo que había transcurrido hasta que, al tocar levemente la superficie del material obturante mediante una pipeta de LDPE, por primera vez ya no quedaban residuos en la pipeta. Además, se evaluó cualitativamente el material obturante en cuanto a **pegajosidad** al cabo de un día, presionando con la leva sobre la probeta Shore-A (véase más abajo) endurecida, y comprobando después durante cuánto tiempo permanecía pegada al levantar la mano de la leva. De acuerdo con esto la pegajosidad se calificó de "alta" (la probeta permanecía pegada durante más de 3 segundos), "media" (la probeta permanecía pegada unos 3 segundos), "escasa" (la probeta permanecía pegada durante un tiempo de 1 a 2 segundos) y "nula" (la probeta permanecía pegada durante menos de 1 segundo). Además, se evaluó visualmente el material obturante en cuanto a **formación de burbujas** durante el endurecimiento. Finalmente se analizó el material obturante en cuanto a **anisotropía** de las propiedades de material. Para ello se aplicó el material obturante, calentado hasta la temperatura ambiente, mediante una pistola para cartuchos a través de una boquilla circular (de abertura 10 mm) en forma de un cono horizontal, con una longitud de aproximadamente 50 mm y un diámetro de 30 mm en la base, sobre un trozo de cartón sujeto en la pared, se dejó durante 14 días en un clima normalizado, y después se cortó horizontalmente, a una distancia de 1 cm de la base, y después se evaluó la superficie de corte, visualmente y de manera cualitativa presionando una espátula en distintos lugares, en busca de si el material de las capas más externas era diferente del de las capas internas, mostrando una transición gradual de carácter elástico a plástico (anisotropía = "sí") o bien si el material era similar en todos los lugares (anisotropía = "no"). Se indica con "(sí)" que el material presenta muestra propiedades sólo muy escasamente anisótropas, es decir, que está presente sólo un núcleo plástico muy pequeño. En caso de existir propiedades de material anisótropas, se midió aproximadamente el grosor de la "piel" al menos parcialmente elástica ("**grosor de piel**") con una regla de medir. Si se indica el valor "(15)" como grosor de piel, ello significa que el material tiene propiedades totalmente isotropas, es decir, que la "piel" elástica se extiende por toda la sección transversal del cono, y por tanto tiene

formalmente un espesor de 15 mm.

La **dureza Shore-A** se determinó según DIN 53505 sobre probetas endurecidas durante 14 días en el clima normalizado (denominadas "Shore-A" en la Tabla 2). La **tensión al 100% de estiramiento** (= "Tens. estir.") se determinó tanto a 23°C como a -20°C, según DIN 28339 (con probetas de hormigón, pretratadas con Sika® Primer-3N, procedimiento A) (designadas con " Tens. estir." en la Tabla 2). El **poder de recuperación** (= "Recup.") se determinó de acuerdo con DIN EN 27389, utilizándose probetas de hormigón pretratadas con Sika® Primer-3N, procedimiento A, estiramiento en torno al 100%) en lugar de perfiles de aluminio (se designa en la Tabla 2 como "Recup.". La adherencia y la integridad de la **junta después de una deformación prolongada** se ensayó según DIN EN 28340 (procedimiento A, probetas de hormigón, pretratadas con Sika® Primer-3N, estiramiento en torno al 100%).

Los resultados de los ensayos están expuestos en la Tabla 2.

De la Tabla 2 se desprende que los materiales obturantes de acuerdo con la invención de los Ejemplos 1 a 4 endurecen sin burbujas y presentan propiedades de material marcadamente anisótropas. Forman así una superficie en gran medida exenta de pegajosidad y una "piel" elástica suficientemente gruesa, de manera que resisten una deformación prolongada sin deterioros (si se ha llevado a cabo este ensayo). La tensión al 100% de deformación (si se ha llevado a cabo este ensayo) tiene un valor de ≤0,4 MPa a temperatura ambiente y de ≤0,6 MPa a -20°C, tal como es necesario para un material obturante para juntas, de elasticidad blanda, de uso en construcción en altura, de la clase 25LM según EN ISO 11600. Los materiales obturantes de los Ejemplos Comparativos se diferencian claramente de ellos: los Ejemplos Comparativos 5 a 7, que tienen otros alcoxilanos, presentan una anisotropía nula o muy escasa, y en consecuencia tienen valores de tensión al 100% de deformación claramente superiores; el Ejemplo Comparativo 8 sin aldimina presenta ciertamente propiedades de material fuertemente anisótropas, pero forma sólo una "piel" muy delgada y fuertemente pegajosa, y tiene propiedades mecánicas insatisfactorias.

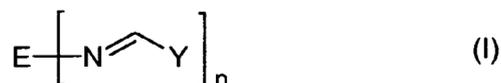
Tabla 2: Propiedades de los materiales obturantes. n.d. = no determinado, n.m. = no medible (material obturante demasiado plástico y pegajoso), F = fallo: rotura del hormigón, no F = sin fallo

Ejemplo	1	2	3	4	5 (comparativo)	6 (comparativo)	7 (comparativo)	8 (comparativo)
Estabilidad	muy buena	muy buena	buena	buena				
Formación de filamento (cm)	3	3	3	3	3	6	3	4
Formación de piel (minutos)	105	80	75	95	100	105	95	480
Pegajosidad	nula	nula	nula	nula	nula	nula	nula	alta
Formación de burbujas	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	algunas
Anisotropía	sí	sí	sí	sí	(sí)	no	no	sí
Grosor de "piel" (mm)	3	2	3	7	12	(15)	(15)	<1
Shore A temp. ambiente	25	26	24	29	35	40	42	20
Shore A -20°C	39	38	38	38	48	52	52	26
Tens. 100% estir. a 23°C (MPa)	0,2	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	0,7	n.m.
Tens. 100% estir. a -20°C (MPa)	0,6	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	1,4	1,1	n.m.
Recup. (%) 23°C / -20°C	65/83	71/86	n.d.	n.d.	n.d.	F	F	n.m.
Junta tras deformación prolongada	no F	no F	n.d.	n.d.	n.d.	no F	no F	n.m.

REIVINDICACIONES

1.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad que comprende

- 5 a) al menos un poliisocianato **P**,
b) al menos una aldimina **A** de fórmula (I),



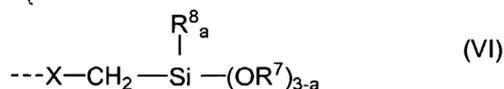
10 en donde

n representa 2 ó 3 ó 4,

E representa el radical orgánico de una amina n-valente **B** tras eliminar n grupos amino primarios, e

15 Y representa un radical de hidrocarburo monovalente con 1 a 35 átomos de C, que eventualmente contiene al menos un heteroátomo,

c) al menos un organoalcoxisilano **OS**, que tiene al menos una agrupación de la fórmula (VI),



20

en donde

a representa 0 ó 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1,

R⁷ representa un radical alquilo con 1 a 5 átomos de C, en particular un radical metilo o etilo,

25 R⁸ representa un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C, en particular un radical metilo, y

X representa un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno sustituido,

d) al menos un ácido **S**;

con las salvedades de que, en la composición,

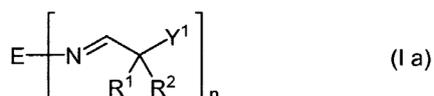
30

(i) la relación **V1** entre el número de grupos aldimino y el número de grupos isocianato se sitúe en el intervalo de 0,2 a 0,8, y de que

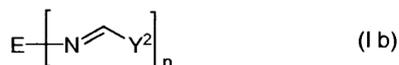
(ii) la relación **V2** entre el número de grupos alcoxi del organoalcoxisilano **OS** y el número de grupos isocianato se sitúe en el intervalo de 0,1 a 0,5.

35

2.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la aldimina **A** de la fórmula (I) tiene la fórmula (Ia) ó (Ib),



40



en donde

45 R¹ y R² o bien de manera independiente entre sí representan en cada caso un radical de hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C,

o bien

50 representan conjuntamente un radical de hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de C, que es parte de un anillo carbocíclico con 5 a 8, preferiblemente 6, átomos de C, eventualmente sustituido.

Y¹ representa un radical de hidrocarburo monovalente con 1 a 32 átomos de C, que eventualmente tiene al menos un heteroátomo, en particular oxígeno en forma de grupos éter, carbonilo o éster; e

55

Y² o bien

representa un radical arilo o heteroarilo sustituido o sin sustituir que tiene un tamaño de anillo de 5 a 8, preferiblemente 6, átomos,

5

o bien representa



10 en donde R⁶ representa un átomo de hidrógeno o un radical alcoxi, o bien un radical alqueno o arilalqueno sustituido o sin sustituir con al menos 6 átomos de carbono.

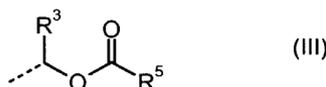
3.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad según la reivindicación 2, **caracterizada** porque R¹ y R² representan en cada caso un grupo metilo.

15

4.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizada** porque Y¹ representa un radical de la fórmula (II) ó (III),



20



en donde

25 R³ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo, arilalquilo o alcoxicarbonilo con 1 a 12 átomos de carbono;

R⁴ representa un radical de hidrocarburo con 1 a 30 átomos de C, que eventualmente contiene átomos de oxígeno de éter;

R⁵ o bien representa un átomo de hidrógeno,

30

o bien

representa un radical alquilo con 1 a 30 átomos de C, lineal o ramificado, eventualmente con porciones cíclicas y eventualmente con al menos un heteroátomo, en particular oxígeno en forma de grupos éter, carbonilo o éster,

35

o bien

representa un radical de hidrocarburo con 5 a 30 átomos de C, lineal o ramificado, mono o poliinsaturado,

o bien

representa un anillo de 5 o 6 miembros aromático o heteroaromático, eventualmente sustituido.

40

5.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad según la reivindicación 4, **caracterizada** porque R⁴ representa un radical de hidrocarburo con 6 a 30, en particular con 11 a 30, átomos de C, que eventualmente contiene átomos de oxígeno de éter.

45

6.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad según una de las reivindicaciones 4 ó 5, **caracterizada** porque R⁵

representa un radical alquilo lineal o ramificado con 6 a 30, en particular con 11 a 30, átomos de C, eventualmente con porciones cíclicas y eventualmente con al menos un heteroátomo,

50

o bien

un radical de hidrocarburo con 6 a 30, en particular con 11 a 30, átomos de C, lineal o ramificado, mono o poliinsaturado,

55

preferiblemente un radical alquilo C₁₁.

7.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad según una de las reivindicaciones precedentes,

- caracterizada** porque la amina **B** está seleccionada del grupo consistente en 1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,3-pentanodiamina (DAMP), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforon-diamina o IPDA), 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,3-xililendiamina, 1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina; polioxialquilen-poliaminas con dos o tres grupos amino, 1,3- y 1,4-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluilendiamina, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano y mezclas de las poliaminas mencionadas.
- 8.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el organoalcoxisilano **OS** tiene al menos una agrupación de la fórmula (VI), en la cual a representa cero o 1 y R^7 representa un radical metilo.
- 9.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el organoalcoxisilano **OS** está seleccionado del grupo consistente en metacriloximetil-trimetoxisilano, metacriloximetil-dimetoximetilsilano, isocianatometil-trimetoxisilano, isocianatometil-dimetoximetilsilano, N-(trimetoxisililmetil)-O-metil-carbamato, N-(dimetoximetilsililmetil)-O-metil-carbamato, N-ciclohexil-aminometil-trimetoxisilano, N-ciclohexil-aminometil-dimetoximetilsilano, N-fenil-aminometil-trimetoxisilano, N-fenil-aminometil-dimetoximetilsilano y polímeros α -silanofuncionales procedentes de la reacción de polieterpolioles de cadena eventualmente prolongada, con isocianatometil-trimetoxisilano o isocianatometil-dimetoximetilsilano; así como los correspondientes organoalcoxisilanos α -funcionales de este grupo que tienen radicales etoxi en lugar de metoxi.
- 10.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el poliisocianato **P** es un polímero de poliuretano **PUP** que tiene grupos isocianato aromáticos.
- 11.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque la composición comprende además al menos un catalizador de estaño **Z** en forma de un compuesto de dialquilestaño(IV).
- 12.- Composición monocomponente de endurecimiento por humedad según la reivindicación 11, **caracterizada** porque el catalizador de estaño **Z** está presente en la composición en una cantidad tal que la relación entre el número de átomos de estaño procedentes del catalizador de estaño **Z** y el número de grupos isocianato no baje del valor de 0,005.
- 13.- Procedimiento para pegar un sustrato **S1** con un sustrato **S2**, que comprende los pasos de
- α) aplicar una composición monocomponente de endurecimiento por humedad según una de las reivindicaciones 1 a 12 sobre un sustrato **S1**;
- β) poner en contacto la composición aplicada con un sustrato **S2**, dentro del tiempo de uso de la composición una vez abierta;
- o bien
- α') aplicar una composición monocomponente de endurecimiento por humedad según una de las reivindicaciones 1 a 12 sobre un sustrato **S1** y sobre un sustrato **S2**;
- β') poner en contacto mutuo la composición aplicada, dentro del tiempo de uso de la composición una vez abierta;
- en donde el sustrato **S2** consiste en el mismo material que el sustrato **S1** o en uno diferente.
- 14.- Procedimiento para obturar que comprende el paso de
- α'') aplicar una composición monocomponente de endurecimiento por humedad según una de las reivindicaciones 1 a 12 entre un sustrato **S1** y un sustrato **S2**, de manera que la composición esté en contacto con el sustrato **S1** y el sustrato **S2**;
- en donde el sustrato **S2** consiste en el mismo material que el sustrato **S1** o en uno diferente.
- 15.- Composición anisótropa con una cubierta predominantemente elástica y un núcleo predominantemente plástico, obtenida por el endurecimiento de una composición monocomponente de endurecimiento por humedad según una de las reivindicaciones 1 a 12 por medio de la humedad atmosférica.
- 16.- Composición isótropa obtenida por el endurecimiento de una composición monocomponente de endurecimiento por humedad según una de las reivindicaciones 1 a 12 por medio de agua entremezclada de manera esencialmente homogénea, o de un componente que contiene agua entremezclado de manera esencialmente homogénea.