



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 725**

51 Int. Cl.:
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C09J 175/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08168090 .2**
96 Fecha de presentación : **31.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2189484**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2010**

54 Título: **Composición de poliuretano que contiene organometoxisilano con propiedades de material anisotrópico.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.09.2011

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

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

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 725 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de poliuretano que contiene organometoxisilano con propiedades de material anisótropo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones de poliuretano de un componente endurecibles por la humedad, así como a sus usos, particularmente como sellantes.

Estado de la técnica

10 Las composiciones de poliuretano de un componente endurecibles por la humedad se utilizan desde hace tiempo como adhesivos, sellantes y recubrimientos. Para la aplicación como sellantes para juntas de dilatación en construcciones, son necesarias composiciones que se endurezcan sin burbujas y que sean flexibles después de su endurecimiento en un amplio intervalo de temperaturas, es decir, que dispongan en el intervalo de tracción bajo de los valores más bajos posibles de esfuerzo de tracción y al mismo tiempo que presenten una alta capacidad de recuperación. Así, dichos sellantes son capaces de compensar reversiblemente la dilatación o compresión de la junta inducidas por movimientos o diferencias de temperatura con una baja transferencia de energía al sustrato de la junta y cargar o dañar por tanto éste lo menos posible.

15 Son conocidas por el documento WO 2007/104761 A1 composiciones de poliuretano de un componente que contienen polialdiminas de cadena larga que son adecuadas como sellantes flexibles. Las composiciones descritas se endurecen sin burbujas y presentan valores bajos de esfuerzo de tracción al 100% tanto a temperatura ambiente como a -20°C. Como también otras composiciones de poliuretano ajustadas para ser flexibles, tienden sin embargo a formar con el endurecimiento una superficie más o menos fuertemente adhesiva, que se ensucia fácilmente. Las
20 juntas de dilatación en la zona externa de construcciones son bien visibles la mayoría de veces para el observador y se conjuntan en color con la fachada del edificio. Presentan además a menudo una tonalidad clara como blanca, gris clara o gris hormigón, su suciedad es por tanto rápidamente visible y por ello problemática

25 Son conocidas por los documentos WO 2008/116900 A1 y WO 2008/116902 A1 composiciones de poliuretano de un componente que contienen polialdiminas especiales que son adecuadas como sellantes con baja tendencia al ensuciamiento. Las composiciones descritas presentan después del endurecimiento una baja adhesividad superficial, pero no muestran propiedades de material anisótropo.

Descripción de la invención

30 Es por tanto objetivo de la presente invención poner a disposición composiciones de poliuretano de un componente endurecibles por la humedad que se endurezcan sin burbujas y presenten después del endurecimiento una superficie mayoritariamente no adhesiva así como que dispongan de bajos valores de esfuerzo de tracción al 100% y de una buena capacidad de recuperación.

35 Sorprendentemente, puede lograrse este objetivo mediante una composición dada a conocer en la reivindicación 1. La composición se endurece mediante la humedad mayoritariamente sin burbujas. En el endurecimiento de la composición mediante la humedad ambiental, se genera un material anisótropo con una capa predominantemente elástica prácticamente no adhesiva sobre la superficie ("cubierta") y un núcleo predominantemente plástico. En el endurecimiento de la composición mediante una cantidad suficientemente grande de agua mezclada de forma esencialmente homogénea, se genera por el contrario un material mayoritariamente isotropo. La composición puede variar respecto a sus propiedades mecánicas en un amplio intervalo. Es particularmente adecuada como sellante flexible para aplicaciones en la construcción e industria, por ejemplo, para juntas de dilatación en construcciones o
40 juntas impermeabilizantes en automóviles. Pero puede utilizarse también como adhesivo o sellante amortiguador de vibraciones o como recubrimiento amortiguador de golpes y/o vibraciones. En su aplicación como sellante para juntas, se genera una junta después del endurecimiento mediante la humedad ambiental con una superficie no adhesiva resistente que presenta en conjunto en un amplio intervalo de temperaturas propiedades flexibles pronunciadas y una buena capacidad de recuperación y es poco propensa al ensuciamiento.

45 Aspectos adicionales de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Realizaciones especialmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Modo de realización de la invención

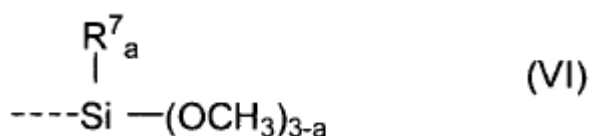
Es objeto de la invención una composición de un componente endurecible por la humedad que comprende

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



en la que

- n representa 2 o 3 o 4,
- 5 E representa el resto orgánico de una amina **B** n-funcional después de la eliminación de n grupos amino primario e
- Y representa un resto hidrocarburo monovalente de 1 a 35 átomos de C que eventualmente contiene al menos un heteroátomo,
- c) al menos un organometoxisilano **OS** que presenta al menos un agrupamiento de fórmula (VI),



10 en la que

- a representa 0 o 1 o 2, preferiblemente 0 o 1, y
- R^7 representa un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C, particularmente un resto metilo,
- d) al menos un catalizador de estaño **Z** en forma de un compuesto de dialquilestaño (IV),
- e) al menos un ácido **S**;
- 15 con los requisitos de que en la composición
- (i) la relación **R1** entre el número de grupos aldimino y el número de grupos isocianato se encuentre en el intervalo de 0,2 a 0,8, y que
- (ii) la relación **R2** entre el número de grupos metoxilo del organometoxisilano **OS** y el número de grupos isocianato se encuentre en el intervalo de 0,2 a 0,7, y que
- 20 (iii) la relación **R3** entre el número de átomos de estaño del catalizador de estaño **Z** y el número de grupos isocianato se encuentre en el intervalo de 0,002 a 0,006.

Los nombres de sustancia que empiezan por “poli” como polioliol, poliisocianato o polialdehído designan en el presente documento sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales presentes en su nombre por molécula.

- 25 El término “poliisocianato” comprende en el presente documento compuestos con dos o más grupos isocianato independientemente de si se trata a este respecto de diisocianatos monoméricos, poliisocianatos oligoméricos o polímeros que presentan grupos isocianato con un peso molecular relativamente alto.

30 Se designa con el término “organometoxisilano” en el presente documento un compuesto que contiene silicio en el que el átomo de silicio porta tanto al menos uno, particularmente dos o tres, grupos metoxilo como también al menos un resto orgánico unido directamente, y por tanto presenta al menos un enlace Si-C. Correspondientemente a ello, el término “grupo silano” designa el grupo que contiene silicio unido al resto orgánico del organometoxisilano. Los organometoxisilanos, o sus grupos silano, tienen la propiedad de hidrolizarse en contacto con la humedad y liberar a este respecto metanol.

35 El término “esfuerzo de tracción” designa el esfuerzo que se ejerce en un material en estado estirado. El término “esfuerzo de tracción al 100%” designa el esfuerzo que se ejerce en un material que se ha estirado al doble de su longitud.

Es adecuado como poliisocianato **P** en una realización un polímero de poliuretano **PUP** que presenta grupos isocianato.

40 El término “polímero de poliuretano” comprende todos los polímeros que se fabrican según el denominado procedimiento de poliadición de diisocianatos. Esto incluye también aquellos polímeros que están casi o

completamente exentos de grupos uretano. Son ejemplos de polímeros de poliuretano polieterpoliuretanos, poliesterpoliuretanos, polieterpoliureas, poliureas, poliesterpoliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

5 Es un polímero de poliuretano **PUP** adecuado el obtenible particularmente a partir de la reacción de al menos un poliol con al menos un poliisocianato. Esta reacción puede realizarse llevando a reacción el poliol y el poliisocianato con procedimientos habituales, por ejemplo a temperaturas de 50 a 100°C, eventualmente con el uso conjunto de catalizadores adecuados, dosificándose el poliisocianato de modo que sus grupos isocianato estén presentes en exceso estequiométrico en relación con los grupos hidroxilo del poliol. Es ventajoso dosificar el poliisocianato de modo que se observe una relación de NHCO/OH de 1,3 a 5, particularmente de 1,5 a 3. Se entiende por "relación de NCO/OH" la relación del número de grupos isocianato utilizados al número de grupos hidroxilo utilizados.
10 Preferiblemente, en el polímero de poliuretano **PUP** después de la reacción de todos los grupos hidroxilo del poliol, permanece un contenido de grupos isocianato libres de 0,5 a 15% en peso, con especial preferencia de 0,5 a 5% en peso.

Eventualmente, puede fabricarse el polímero de poliuretano **PUP** con el uso conjunto de plastificantes, no conteniendo los plastificantes usados grupos reactivos frente a isocianato.

15 Pueden utilizarse como polioles para la fabricación de un polímero de poliuretano **PUP**, por ejemplo, los siguientes polioles comerciales o mezclas de los mismos:

- Polioxialquilenpolioles, también llamados polieterpolioles u oligoeteroles, que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, eventualmente polimerizados con la ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno
20 activos como, por ejemplo, agua, amoniaco o compuestos con varios grupos OH o NH como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol y undecanodiol isoméricos, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los compuestos anteriormente citados.
25 Pueden utilizarse tanto polioxialquilenpolioles que presentan un bajo grado de insaturación (medido según la norma ASTM D-2849-69 y dado en miliequivalentes de insaturación por g de poliol (mEq/g)), fabricados por ejemplo con la ayuda de los denominados catalizadores complejos de cianuro bimetálico (catalizadores DMC), como polioxialquilenpolioles con un alto grado de insaturación, fabricados por ejemplo con la ayuda de catalizadores aniónicos como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos alcalinos. Son especialmente adecuados polioxialquilenodiol o polioxialquilenotriol, particularmente polioxietileno- y polioxipropileno- y -trioles. Son especialmente adecuados polioxialquilenodiol y -trioles con un grado de insaturación menor de 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1.000-30.000 g/mol. Son igualmente especialmente adecuados los denominados polioxipropileno-
30 terminados con óxido de etileno ("con terminación de OE"). Estos últimos son polioxipropileno- polioxietileno- polioles que se obtienen, por ejemplo, volviendo a alcoxilar polioxipropileno- polioles puros, particularmente polioxipropileno- y -trioles, después de la terminación de la reacción de polipropoxilación con óxido de etileno, y presentan así grupos hidroxilo primario.

- Polieterpolioles injertados con estireno-acrilonitrilo o acrilonitrilo-metacrilato de metilo.

40 - Poliesterpolioles, también llamados oligoesteroles, fabricados según procedimientos conocidos, particularmente la policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o la policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes di- o polihidroxílicos.

Son particularmente adecuados como poliesterpolioles aquellos que se fabrican a partir de alcoholes di- a trihidroxílicos, particularmente dihidroxílicos como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-
45 octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcohol 1,12-hidroxiestearílico, 1,4-ciclohexanodimetanol, diol de ácido graso dimérico (dimerdiol), éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, glicerina, 1,1,1-trimetilopropano o mezclas de los alcoholes anteriormente citados, con ácidos di- o tricarbónicos orgánicos, particularmente ácidos dicarbónicos o sus anhídridos o ésteres 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 dimérico, ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato
50 de dimetilo, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido del ácido trimelítico o mezclas de los ácidos anteriormente citados, así como poliesterpolioles de lactonas como, por ejemplo, ε-caprolactona e iniciadores como los alcoholes di- o trihidroxílicos anteriormente citados.

Son poliesterpolioles especialmente adecuados los poliesterdiol.

55 - Policarbonatopolioles como son accesibles mediante la reacción, por ejemplo, de los alcoholes anteriormente citados utilizados para la construcción de los poliesterpolioles, con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno.

- Copolímeros de bloque que portan al menos dos grupos hidroxilo que presentan al menos dos bloques distintos con estructura de poliéter, poliéster y/o policarbonato del tipo descrito anteriormente, particularmente polieterpoliesterpolioles.

- Poliacrilato- y polimetacrilatopolioles.

- 5 - Grasas y aceites polihidroxifuncionales, por ejemplo, grasas y aceites naturales, particularmente aceite de ricino; o polioles obtenidos mediante la modificación química de grasas y aceites naturales, los denominados oleoquímicos, por ejemplo, los epoxipoliésteres o epoxipoliéteres obtenidos mediante la epoxidación de aceites insaturados y la posterior apertura de anillo con ácidos carboxílicos o alcoholes, o polioles obtenidos a partir de aceites insaturados mediante hidroformilación e hidrogenación; o polioles obtenidos a partir de grasas y aceites naturales mediante
- 10 procesos de degradación como alcoholólisis u ozonólisis y posterior enlace químico, por ejemplo, mediante transesterificación o dimerización de los productos de degradación así obtenidos o derivados de los mismos. Son productos de degradación adecuados de ácidos y grasas naturales particularmente ácidos grasos y alcoholes grasos así como ésteres de ácido graso, particularmente el éster metílico (FAME), que pueden derivatizarse, por ejemplo mediante hidroformilación e hidrogenación, hasta ésteres de hidroxíácido graso.
- 15 - Polihidrocarburopolioles, también llamados oligohidrocarbonoles, como, por ejemplo, poliolefinas polihidroxifuncionales, poliisobutilenos, poliisoprenos; copolímeros de etileno-propileno-dieno, etileno-butileno-dieno o etileno-propileno-dieno polihidroxifuncionales como se fabrican, por ejemplo, en la compañía Kraton Polymers; polímeros polihidroxifuncionales de dienos, particularmente de 1,3-butadieno, que pueden fabricarse particularmente también a partir de polimerización aniónica; copolímeros polihidroxifuncionales de dienos como 1,3-butadieno o
- 20 mezclas de dienos y monómeros vinílicos como estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, isobutileno e isopreno, por ejemplo, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno polihidroxifuncionales como pueden fabricarse, por ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno carboxiloterminales (por ejemplo, obtenibles comercialmente con los nombres Hypro® (anteriormente Hycar®) CTBN y CTBNX y ETBN de Nanoresins AG, Alemania o Emerald Performance Materials LLC); así como polímeros o
- 25 copolímeros polihidroxifuncionales hidrogenados de dienos.

Estos polioles citados presentan preferiblemente un peso molecular medio de 250-30.000 g/mol, particularmente de 400-20.000 g/mol, y presentan preferiblemente una funcionalidad OH media en el intervalo de 1,6 a 3.

- Se prefieren como polioles poliéter-, poliéster-, policarbonato- y poliacrilatopolioles, preferiblemente di- y trioles. Se prefieren especialmente polieterpolioles, particularmente polioxipropilen- y polioxipropileno-polioxietileno-polioles, así como poliesterpolioles y polieterpolioesterpolioles líquidos.
- 30

- Además de estos polioles citados, pueden usarse conjuntamente en la fabricación del polímero de poliuretano **PUP** cantidades pequeñas de alcoholes di- o polihidroxílicos de bajo peso molecular como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol y undecanodiol isoméricos, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos diméricos, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentartrita, alcoholes de azúcar como xilita, sorbita o manita, azúcares como sacarosa, otros alcoholes polihidroxílicos, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- y polihidroxílicos anteriormente citados, así como mezclas de los alcoholes anteriormente citados. Igualmente, pueden usarse conjuntamente pequeñas cantidades de polioles con una funcionalidad OH media de
- 35 más de 3, por ejemplo, polioles de azúcar.
- 40

Se utilizan como poliisocianato para la fabricación de un polímero de poliuretano **PUP** que presenta grupos isocianato poliisocianatos aromáticos o alifáticos, particularmente diisocianatos aromáticos o alifáticos.

- Se designa como "isocianato aromático" un compuesto orgánico que presenta exclusivamente grupos isocianato aromáticos. Se designa como "aromático" un grupo isocianato que está unido a un resto aromático o heteroaromático. Se designa como "isocianato alifático" un compuesto orgánico que contiene grupos isocianato alifáticos. Se designa como "alifático" un grupo isocianato que está unido a un resto alifático, cicloalifático o arialifático.
- 45

- Son particularmente adecuados como poliisocianatos aromáticos di- o triisocianatos monoméricos como 2,4- y 2,6-toluidiisocianato 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 polimérico o PMDI), 1,3- y 1,4-fenildiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), dianisidindiisocianato (DADI), 1,3,5-tris(isocianatometil)benceno, tris-(4-isocianatofenil)metano, tiofosfato de tris-(4-isocianatofenilo), oligómeros y polímeros de los isocianatos anteriormente citados así como mezclas discrecionales de los isocianatos anteriormente citados. Se prefieren MDI y
- 50 TDI.
- 55

Son particularmente adecuados como poliisocianatos alifáticos di- o triisocianatos monoméricos como 1,4-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

5 lisinesterdiisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-metil-2,4- y -2,6-diisocianatociclohexano y mezclas discrecionales de estos isómeros (HTDI o H₆TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (=isoforondiisocianato o IPDI), perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetanodiisocianato (HMDI o H₁₂MDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-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 grasos diméricos y triméricos 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 anteriormente citados, así como mezclas discrecionales de los isocianatos anteriormente citados. Se prefieren HDI e IPDI.

10 Se prefieren polímeros de poliuretano **PUP** con grupos isocianato aromáticos.

Es adecuado como poliisocianato **PI** en una realización adicional un poliisocianato **PI** en forma de un di- o triisocianato monomérico o un oligómero de un diisocianato monomérico o un derivado de un diisocianato monomérico, siendo particularmente adecuados como di- o triisocianato monomérico los di- y triisocianatos aromáticos y alifáticos anteriormente citados.

15 Son especialmente adecuados como poliisocianato **PI** los oligómeros o derivados de diisocianatos monoméricos, particularmente de HDI, IPDI, TDI y MDI. Son tipos comercialmente obtenibles particularmente HDI-Biuret, 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-isocianurato, 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-uretdiona, por ejemplo, como Desmodur® N 3400 (de Bayer); HDI-iminooxadiazindiona, por ejemplo, como Desmodur® XP 2410 (de Bayer); HDI-alofanato, por ejemplo, como Desmodur® VP LS 2102 (de Bayer); IPDI-isocianurato, por ejemplo, en solución como Desmodur® Z 4470 (de Bayer) o en forma sólida como Vestanat® T1890/100 (de Degussa); TDI-oligómeros, por ejemplo, como Desmodur® IL (de Bayer); así como isocianuratos mixtos basados en TDI/HDI, por ejemplo, como Desmodur® HL (de Bayer).
20 Son especialmente adecuados además a temperatura ambiente las formas líquidas de MDI (denominada "MDI modificado"), que representa mezclas de MDI con derivados de MDI como, por ejemplo, MDI-carbodiimidas o MDI-uretoniminas o MDI-uretanos, conocidas, por ejemplo, con los nombres comerciales Desmodur® CD, Desmodur® PF, Desmodur® PC (todos de Bayer), así como mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polimérico o PMDI), obtenibles con los nombres comerciales 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).
25
30

Los poliisocianatos **PI** oligoméricos anteriormente citados representan en la práctica habitualmente mezclas de sustancias con distintos grados de oligomerización y/o estructuras químicas. Preferiblemente, presentan una funcionalidad NCO media de 2,1 a 4,0 y contienen particularmente grupos isocianurato, iminooxadiazindiona, uretdiona, uretano, Biuret, alofanato, carbodiimida, uretonimina u oxadiazintriona. Preferiblemente, estos oligómeros presentan un bajo contenido de diisocianatos monoméricos.
35

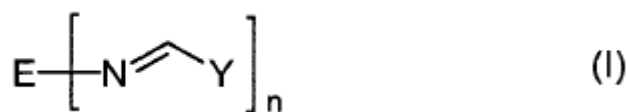
Se prefieren como poliisocianato **PI** a temperatura ambiente las formas líquidas de MDI, así como los oligómeros de HDI, IPDI y TDI, particularmente los isocianuratos y Biuret.

40 En una realización adicional, el poliisocianato **P** es una mezcla compuesta por al menos un polímero de poliuretano **PUP** y al menos un poliisocianato **PI**, como se ha descrito previamente.

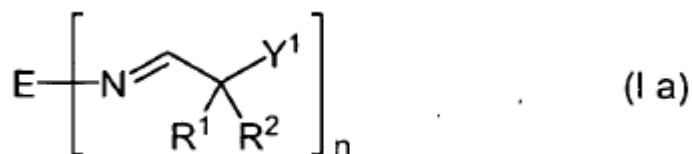
Se prefiere como poliisocianato **P** un polímero de poliuretano **PUP** que presenta grupos isocianato aromáticos.

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 las composiciones cargadas, es decir composiciones que contienen una carga, el poliisocianato **P** está preferiblemente presente en una cantidad de 5 a 45 60% en peso, particularmente de 10 a 50% en peso, referida a la composición total.

La composición de un componente endurecible por la humedad comprende además al menos una aldimina **A** de fórmula (I).



Es una aldimina **A** preferida de fórmula (I) una aldimina **A1** de fórmulas (Ia) o (Ib),

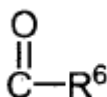


en las que

5 R^1 y R^2 representan independientemente entre sí respectivamente un resto hidrocarburo monovalente de 1 a 12 átomos de C o, conjuntamente un resto hidrocarburo divalente de 4 a 12 átomos de carbono que es parte de un anillo carbocíclico eventualmente sustituido de 5 a 8, preferiblemente 6, átomos de C;

Y^1 representa un resto hidrocarburo monovalente de 1 a 32 átomos de C que presenta eventualmente al menos un heteroátomo, particularmente oxígeno en forma de grupos éter, carbonilo o éster;

10 Y^2 representa un resto arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido que presenta un tamaño de anillo de 5 a 8, preferiblemente 6, átomos, o representa

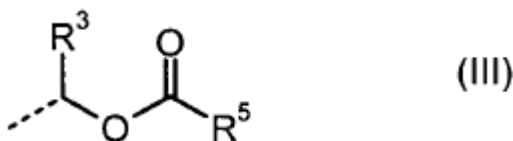
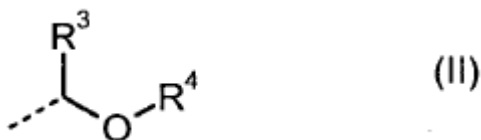


en la que R^6 representa un átomo de hidrógeno o un resto alcoxilo, o un resto alqueno o arilalqueno sustituido o no sustituido con al menos 6 átomos de C;

y E y n presentan los significados ya mencionados.

15 Preferiblemente, R^1 y R^2 representan respectivamente un resto metilo.

Además, preferiblemente Y^1 representa un resto de fórmulas (II) o (III)



en las que

20 R^3 representa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo, cicloalquilo, arilalquilo o alcoxicarbonilo de 1 a 12 átomos de C;

R^4 representa un resto hidrocarburo de 1 a 30 átomos de C que contiene eventualmente átomos de oxígeno de éter;

25 R^5 representa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de C, eventualmente con partes cíclicas y eventualmente con al menos un heteroátomo, particularmente oxígeno en forma de grupos éter, carbonilo o éster,

o representa un resto hidrocarburo mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 5 a 30 átomos de C,

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

Las líneas de puntos en las fórmulas de este documento representan respectivamente el enlace entre un sustituyente y el resto de la molécula asociada.

R³ representa preferiblemente un átomo de hidrógeno.

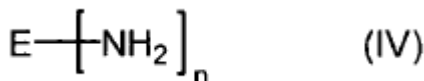
5 R⁴ representa preferiblemente un resto hidrocarburo de 6 a 30, particularmente de 11 a 30, átomos de C, que contiene eventualmente átomos de oxígeno de éter.

R⁵ representa preferiblemente un resto alquilo lineal o ramificado de 6 a 30, particularmente 11 a 30, átomos de C, eventualmente con partes cíclicas y eventualmente con al menos un heteroátomo, o representa un resto hidrocarburo mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 6 a 30, particularmente de 11 a 30, átomos de C.

10 Lo más preferiblemente, R⁵ representa un resto alquilo C₁₁.

Son las más preferidas como aldimina **A** las aldiminas **A1** de fórmula (Ia) en las que Y¹ representa un resto de fórmula (III).

15 Es obtenible una aldimina **A** de fórmula (I) mediante una reacción de condensación con eliminación de agua entre al menos una amina **B** de fórmula (IV) y al menos un aldehído **ALD** de fórmula (V). El aldehído **ALD** se utiliza en este sentido estequiométricamente o en exceso estequiométrico con respecto a los grupos amino de la amina **B**.



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

20 Son adecuadas como amina **B** en una realización poliaminas con al menos dos grupos amino alifáticos primarios como, particularmente

- diaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas, por ejemplo, etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 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 (neodiamina C₁₁), 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 mezclas de los mismos, 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)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMEDA), 1,8-mentanodiamina, 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, así como 1,3- y 1,4-xililendiamina;

35 - diaminas alifáticas que contienen grupos éter, por ejemplo, bis-(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4,7-dioxadecano-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecano-3,10-diamina y oligómeros superiores de estas diaminas, bis-(3-aminopropil)politetrahydrofurano y otras politetrahydrofuranodiaminas de pesos moleculares en el intervalo de 350 a 5200, así como polioxialquilendiaminas. Las últimas representan típicamente productos de aminación de polioxialquiliendoles y son obtenibles, por ejemplo, con el nombre Jeffamine® (de Huntsman), con el nombre Polyetheramin (de BASF) o con el nombre PC Amine® (de Nitroil). Son polioxialquilendiaminas 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;

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

- polioxialquilentriaminas, que representan típicamente productos de la aminación de polioxialquilentrioles y son obtenibles, por ejemplo, con el nombre comercial Jeffamine® (de Huntsman), con el nombre comercial Polyetheramin (de BASF) o con el nombre PC Amine® (de Nitroil) 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.

5 Son adecuadas como amina **B** en una realización adicional poliaminas con al menos dos grupos amino aromáticos primarios, particularmente

- di- y triaminas aromáticas 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-dietil-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, (4-cloro-3,5-diaminobenzoato) de 2-metilpropilo, (4-cloro-3,5-diaminobenzoato) de *terc*-butilo, 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'-diaminodifenilmetano (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, (5,5'-metilendiantranilato) de dimetilo, bis-(4-aminobenzoato) de 1,3-propileno, bis-(4-aminobenzoato) de 1,4-butileno, bis-(4-aminobenzoato) de poli(óxido de tetrametileno) (obtenible como Versalink® de Air Products) y 1,2-bis-(2-aminofenil)etano.

10

15

20

25

Son adecuadas como amina **B** en una realización adicional poliaminas con grupos amino aromáticos primarios y alifáticos primarios como, particularmente, 4-aminoetilnilina, 4-aminometilnilina, 4-[(4-aminociclohexil)metil]anilina, 2-aminoetilnilina, 2-aminometilnilina, 2-[(4-aminociclohexil)metil]anilina y 4-[(2-aminociclohexil)metil]anilina.

30 Se designa como "alifática" una amina o un grupo amina en el que el átomo de nitrógeno está unido exclusivamente a restos alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos. Se designa como "aromática" una amina o un grupo amina en el que el átomo de nitrógeno está unido directamente a al menos un resto aromático o heteroaromático.

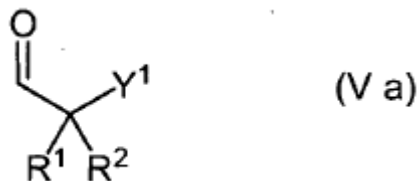
35 Se prefiere seleccionar la amina **B** del grupo compuesto por 1,6-hexametilendiamina, MPMD, DAMP, IPDA, TMD, 1,3-xililendiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 3(4),8(9)-bis-(aminometil)tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]-decano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina; polioxialquilenpoliaminas con dos o tres grupos amino, particularmente los obtenibles con los nombres comerciales Jeffamine® de tipos D-230, D-400, D-2000, T-403 y T-5000 de Huntsman y compuestos análogos a los mismos de BASF o Nitroil; 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 citadas.

40 Se prefiere especialmente seleccionar la amina **B** del grupo compuesto por 1,6-hexametilendiamina, MPMD, DAMP, IPDA, TMD y polioxialquilenpoliaminas con dos o tres grupos amino, particularmente las obtenibles con los nombres comerciales Jeffamine® de tipos D-230, D-400 y T-403 de Huntsman y compuestos análogos a los mismos de BASF o Nitroil.

45 Son adecuados como aldehído **ALD** aldehídos alifáticos primarios y secundarios, particularmente 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, ciclopentanocarboxaldehído, ciclohexocarboxaldehído y difenilacetaldéhid.

50 Son especialmente adecuados como aldehído **ALD** aldehídos que no pueden enolizarse, ya que estos forman grupos aldimino en la reacción con aminas primarias que no pueden tautomerizarse a grupos enamino y por tanto representan grupos amino especialmente bien bloqueados. Los aldehídos alifáticos terciarios así como aromáticos representan particularmente aldehídos no enolizables.

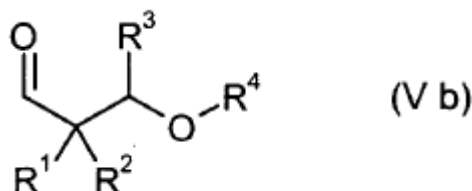
Son especialmente adecuados como aldehído **ALD** los aldehídos alifáticos terciarios **ALD1** de fórmula (Va),



en la que R^1 , R^2 e Y^1 presentan los significados ya mencionados.

Son aldehídos **ALD1** de fórmula (Va) particularmente adecuados pivalaldehído (= 2,2-dimetilpropanal), 2,2-dimetilbutanal, 2,2-dietilbutanal, 1-metilciclopentanocarboxaldehído, 1-metilciclohexancarboxaldehído; éteres de 2-hidroxi-2-metilpropanal y alcoholes como propanol, isopropanol, butanol y 2-etilhexanol; ésteres de ácido 2-formil-2-metilpropiónico o ácido 3-formil-3-metilbutírico y alcoholes como propanol, isopropanol, butanol y 2-etilhexanol; ésteres de 2-hidroxi-2-metilpropanal y ácidos carboxílicos como ácido butírico, ácido isobutírico y ácido 2-etilhexanoico, así como los éteres y ésteres descritos a continuación como especialmente adecuados de 2-hidroxi-2-metilpropanal, -butanal, 2,2-disustituidos o aldehídos superiores análogos, particularmente de 2,2-dimetil-3-hidroxi-2-metilpropanal.

Son aldehídos **ALD1** de fórmula (Va) especialmente adecuados en una realización los aldehídos **ALD2** de fórmula (Vb),

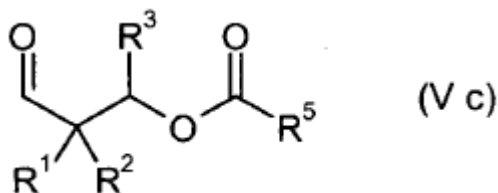


en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 presentan los significados ya mencionados.

Los aldehídos **ALD2** de fórmula (Vb) representan éteres de 3-hidroxi-2,2-disustituidos alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos con alcoholes o fenoles de fórmula R^4 -OH, por ejemplo, alcoholes grasos o fenoles. Los 3-hidroxi-2,2-disustituidos aldehídos adecuados son a su vez obtenibles a partir de reacciones de aldol, particularmente reacciones de aldol cruzadas, entre aldehídos alifáticos primarios o secundarios, particularmente formaldehído, y aldehídos alifáticos secundarios, cicloalifáticos secundarios o arilalifáticos secundarios como, particularmente, isobutiraldehído, 2-metilbutiraldehído, 2-etilbutiraldehído, 2-metilvaleraldehído, 2-etilcapronaldehído, ciclopentanocarboxaldehído, ciclohexancarboxaldehído, 1,2,3,6-tetrahidrobenzaldehído, 2-metil-3-fenilpropionaldehído, 2-fenilpropionaldehído (hidratropaldehído) o difenilacetaldehído. Son ejemplos de 3-hidroxi-2,2-disustituidos aldehídos adecuados 2,2-dimetil-3-hidroxi-2-metilpropanal, 2-hidroxi-2-metil-3-hidroxi-2-metilbutanal, 2-hidroxi-2-metil-3-hidroxi-2-metilpentanal, 2-hidroxi-2-metil-3-hidroxi-2-etilhexanal, 1-hidroxi-2-metil-3-hidroxi-2-metilciclopentanocarboxaldehído, 1-hidroxi-2-metil-3-hidroxi-2-ciclohexancarboxaldehído, 1-hidroxi-2-metil-3-hidroxi-2-ciclohex-3-enocarboxaldehído, 2-hidroxi-2-metil-3-hidroxi-2-fenilpropanal, 3-hidroxi-2-metil-2-fenilpropanal y 3-hidroxi-2,2-difenilpropanal.

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

Son aldehídos **ALD1** de fórmula (Va) especialmente adecuados en una realización adicional los aldehídos **ALD3** de fórmula (Vc),



en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^5 presentan los significados ya mencionados.

Los aldehídos **ALD3** de fórmula (Vc) representan ésteres de los 3-hidroxi-2,2-disustituidos ya descritos como, particularmente, 2,2-dimetil-3-hidroxi-2-metilpropanal, 2-hidroxi-2-metil-3-hidroxi-2-metilbutanal, 2-hidroxi-2-metil-3-hidroxi-2-metilpentanal, 2-hidroxi-2-metil-3-hidroxi-2-etilhexanal, 1-hidroxi-2-metil-3-hidroxi-2-ciclopentanocarboxaldehído, 1-

hidroximetilciclohexanocarboxaldehído, 1-hidroximetilciclohex-3-enocarboxaldehído, 2-hidroximetil-2-metil-3-fenilpropanal, 3-hidroxi-2-metil-2-fenilpropanal y 3-hidroxi-2,2-difenilpropanal, con ácidos carboxílicos adecuados.

- 5 Son ácidos carboxílicos adecuados para esta reacción, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos saturados como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido 2-metilcaproico, ácido heptanoico, 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 como ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúxico; ácidos carboxílicos alifáticos poliinsaturados como ácido linoleico, ácido linolénico, ácido 10 elaeostearico, ácido araquidónico; ácidos carboxílicos cicloalifáticos como ácido ciclohexanocarboxílico; ácidos carboxílicos arilalifáticos como ácido fenilacético; ácidos carboxílicos aromáticos como ácido benzoico, ácido naftoico, ácido toluico, ácido anísico; isómeros de estos ácidos; mezclas de ácidos grasos de la saponificación industrial de aceites y grasas naturales como, por ejemplo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de nuez de coco, aceite de palmiste, aceite de palma; así como ésteres monoalquílicos y –arílicos de ácidos dicarboxílicos como se obtienen a partir de la esterificación simple de ácidos dicarboxílicos como ácido 15 succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidroisoftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido 3,6,9-trioxaundecanodioico y derivados similares de polietilenglicol, con alcoholes como metanol, etanol, propanol, butanol, homólogos superiores e isómeros de estos alcoholes. Se prefieren ácidos carboxílicos con al menos 7 átomos de C, particularmente aquellos con al menos 12 átomos de C.
- 20 Son especialmente adecuados como aldehído **ALD** de fórmula (V) en una realización adicional los aldehídos **ALD4** de fórmula (Vd),



en la que Y^2 presenta los significados ya citados.

- 25 Son adecuados como aldehído **ALD4** por un lado aldehídos aromáticos como particularmente benzaldehído, 2-, 3- y 4-tolualdehído, 4-etil-, 4-propil-, 4-isopropil y 4-butilbenzaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído, 2,4,5-trimetilbenzaldehído, 4-acetoxibenzaldehído, 4-anisaldehído, 4-etoxibenzaldehído, los di- y trialcóxibenzaldehídos isoméricos, 2-, 3- y 4-nitrobenzaldehído, 2-, 3- y 4-formilpiridian, 2-furfuraldehído, 2-tiofenocarbaldehído, 1- y 2-naftilaldehído, 3- y 4-feniloxibenzaldehído, quinolin-2-carbaldehído y sus isómeros de posición 3, 4, 5, 6, 7 y 8, así como antraceno-9-carbaldehído, así como además glioxal, ésteres de ácido glioxálico como, por ejemplo, éster 30 metílico del ácido glioxálico, aldehído cinámico y aldehídos cinámicos sustituidos.

- Se prefieren como aldehído **ALD** de fórmula (V) los aldehídos **ALD1** de fórmula (Va), **ALD2** de fórmula (Vb), **ALD3** de fórmula (Vc) y **ALD4** de fórmula (Vd) no enolizables. Se prefieren especialmente los aldehídos **ALD2** de fórmula (Vb) y **ALD3** de fórmula (Vc). Se prefieren particularmente los aldehídos **ALD3** de fórmula (Vc), particularmente aquellos en que el resto R^5 presenta 6 a 30 átomos de C. Los más preferidos son los aldehídos **ALD3** de fórmula (Vc) inodoros en que el resto R^5 presenta 11 a 30 átomos de C. De ellos, se prefiere especialmente el 2,2-dimetil-3- 35 lauroiloxipropanal.

La aldimina **A** de fórmula (I) está presente en la composición de un componente endurecible por la humedad a una cantidad tal que la relación **R1** entre el número de grupos aldímico y el número de grupos isocianato en la composición se encuentra en el intervalo de 0,2 a 0,8, particularmente de 0,3 a 0,6.

- 40 Las aldminas **A1** de fórmula (Ia), que presentan como Y^1 un resto de fórmula (III) con un resto R^5 de 6 a 30 átomos de C, son de bajo olor y por tanto preferidas.

Las aldminas **A1** de fórmula (Ia), que presentan como Y^1 un resto de fórmula (III) con un resto R^5 de 11 a 30 átomos de C, son inodoras y por tanto especialmente preferidas.

- 45 Las composiciones que contienen dichas aldminas **A1** de fórmula (Ia) presentan antes, durante y después del endurecimiento poco o ningún olor.

- Se entiende indistintamente por una sustancia “de bajo olor” y una sustancia “con poca formación de olor” una sustancia cuyo olor es perceptible por individuos humanos solo en baja medida, es decir que puede olerse, que no presenta pues un olor intenso como, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, isobutiraldehído o disolventes como acetona, metiletilcetona o metilisobutilcetona, y en la que este bajo olor no es sentido por la mayoría de individuos 50 humanos como desagradable o repelente.

Se entiende por una sustancia “inodora” una sustancia que no puede olerse por la mayoría de individuos humanos, que no presenta pues un olor perceptible.

La composición de un componente endurecible por la humedad comprende además al menos un organometoxisilano **OS** que presenta al menos un agrupamiento de fórmula (VI). Son particularmente adecuados como organometoxisilano **OS** los siguientes:

5 metiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, 2-metilpropiltrimetoxisilano, 2,4,4-trimetilpentiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, octadeciltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-
 10 metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, carbamato de *N*-trimetoxisililpropil-O-metilo, *S*-octanoilmercaptopropiltrimetoxisilano; mercaptosilanos, particularmente 3-mercaptopropiltrimetoxisilano; aminosilanos primarios y secundarios, particularmente 3-aminopropiltrimetoxisilano, *N*-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, *N*-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, *N*-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, *N*-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, *N*-etil-3-aminoisobutiltrimetoxisilano, bis-(3-trimetoxisililpropil)amina, 3-
 15 mercaptopropiltrimetoxisilano, así como los productos de la adición de tipo Michael de aminosilanos primarios como, particularmente, 3-aminopropiltrimetoxisilano, con acrilonitrilo, diésteres de ácido maleico o fumárico, diésteres de ácido citracónico, ésteres de ácido acrílico y metacrílico, amidas de ácidos acrílico y metacrílico y diésteres de ácido itacónico, que han reaccionado en relación molar 1:1, aldiminosilanos de la reacción de 3-aminopropiltrimetoxisilano con aldehídos que no pueden enolizarse, particularmente con los aldehídos **ALD1** de fórmula (Va), **ALD2** de fórmula (Vb), **ALD3** de fórmula (Vc) y **ALD4** de fórmula (Vd) ya citados; además, los correspondiente organometoxisilanos que presentan en lugar del grupo trimetoxisilano un grupo dimetoximetilsilano; además aductos **AD** de
 20 mercaptosilanos o de aminosilanos primarios o secundarios con isocianatos o isotiocianatos; así como además formas oligoméricas de los organometoxisilanos citados.

Muchos de los organometoxisilanos citados son comercialmente obtenibles, particularmente en compañías como Wacker Chemie, Evonik Degussa, Momentive Performance Materials y Shin-Etsu.

25 Son adecuados como isocianatos o isotiocianatos para los aductos **AD** en una realización monoisocianatos o monoisotiocianatos como, por ejemplo, metilisotiocianato, etiltioisocianato, butilisocianato, hexilisocianato, fenilisocianato, fenilisotiocianato, *p*-toluenosulfonilisocianato e isocianatopropiltrimetoxisilano. Son además isocianatos adecuados para los aductos **AD** poliisocianatos como particularmente los poliisocianatos **PI** ya citados. Son además isocianatos adecuados para los aductos **AD** los polímeros de poliuretano que presentan grupos isocianato como, particularmente, los polímeros de poliuretano **PUP** ya citados. Los productos de aducción de polímeros de poliuretano que presentan grupos isocianato y amino- o mercaptosilanos pueden designarse también
 30 como polímeros silanofuncionales.

35 Son además adecuados como organometoxisilano **OS** otros polímeros silanofuncionales como los ya citados. Son adecuados, por ejemplo, los polímeros silanofuncionales con al menos un agrupamiento de fórmula (VI), que son obtenibles mediante una reacción de hidrosililación de polímeros con dobles enlaces terminales, por ejemplo, polímeros de poli(met)acrilato o polímeros de poliéter, particularmente de polímeros de polioxialquileno terminados en alilo. Son igualmente adecuados polímeros silanofuncionales que son obtenibles mediante la reacción de polímeros hidroxifuncionales con 3-isocianatopropiltrimetoxisilano o 3-isocianatopropildimetoximetilsilano, en los que son adecuados como polímeros hidroxifuncionales particularmente polieterpolioles que eventualmente han alargado la cadena con poliisocianatos.

40 Si se utiliza como organometoxisilano **OS** un mercaptosilano o un aminosilano primario o secundario, se forma *in situ* en la composición un aducto **AD** con el poliisocianato **P** presente.

Preferiblemente, el organometoxisilano **OS** presenta al menos un agrupamiento de fórmula (VI) con $a = 0$.

45 Preferiblemente, el organometoxisilano **OS** se selecciona del grupo compuesto por 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, bis-(3-trimetoxisililpropil)amina y éster dietílico del ácido *N*-(3-trimetoxisililpropil)aminosuccínico.

Se prefiere especialmente como organometoxisilano **OS** el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano.

El organometoxisilano **OS** está presente en la composición de un componente endurecible por la humedad en una cantidad tal que la relación **R2** entre el número de grupos metoxilo del organometoxisilano **OS** y el número de grupos isocianato se encuentra en el intervalo de 0,2 a 0,7, particularmente de 0,2 a 0,5.

50 En contacto con la humedad, los grupos silano del organometoxisilano **OS** se hidrolizan, escindiéndose los grupos metoxilo en forma de metanol.

La composición de un componente endurecible por la humedad comprende además al menos un catalizador de estaño **Z** en forma de un compuesto de dialquilestaño (IV). Son adecuados como catalizador de estaño **Z** particularmente los siguientes:

55 Dicarboxilatos de dibutil- y dioctilestaño como dilaurato de dibutilestaño (DBTL), dilaurato de dioctilestaño (DOTL), diacetato de dibutilestaño (DBTA), diacetato de dioctilestaño (DOTA), bis-(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, bis-(2-

etilhexanoato) de dioctilestaño, dibutilato de dibutilestaño, 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 como diacetilacetato de dibutilestaño, acetilacetato de dioctilestaño; dicloruro de estaño, dicloruro de dioctilestaño, dibutóxido de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño (DBTO), óxido de dioctilestaño; estannoxanos como dibutil-laurildiestannoxano y Sn,Sn'-bis(trietilortosilicodibutil)diestannoxano (Neostann™ U700 de Nitto Kasei); así como los correspondientes compuestos de dialquilestaño (IV) con otros grupos alquilo en lugar de los grupos butilo u octilo.

10 Se prefiere seleccionar el catalizador de estaño **Z** del grupo compuesto por dicloruro de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y dilaurato de dioctilestaño.

El catalizador de estaño **Z** está presente en la composición de un componente endurecible por la humedad en una cantidad tal que la relación **R3** entre el número de átomos de estaño del catalizador de estaño **Z** y el número de grupos isocianato se encuentra en el intervalo de 0,002 a 0,006, particularmente de 0,002 a 0,0045.

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

La composición de un componente endurecible por la humedad comprende además al menos un ácido **S**.

20 El ácido **S** es particularmente un ácido de Brønsted cualquiera como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido amidosulfúrico, ácido fosfórico, fosfatos de mono- y dialquilo y -arilo 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 cloroso, así como cualquier ácido de Brønsted orgánico, así como mezclas de los ácidos de Brønsted anteriormente citados.

Se prefieren como ácidos **S** ácidos de Brønsted orgánicos como, por ejemplo,

25 - ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácidos alifáticos saturados monocarboxílicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido pivalico, ácido caproico, ácido heptanoico, 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 alifáticos saturados policarboxílicos como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, 30 ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico; ácidos alifáticos monoinsaturados mono- o policarboxílicos como ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúcico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido elaeostearico, ácido ricinoleico, ácido ricínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido sórbico; ácidos cicloalifáticos mono- y policarboxílicos como ácido ciclohexanocarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácidos resínicos, ácidos nafténicos; ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos como ácido glicólico, ácido láctico, ácido mandélico, 35 ácido hidroxibutírico, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico; ácidos carboxílicos alifáticos halogenados como ácido tricloroacético o ácido 2-cloropropiónico; ácidos aromáticos mono- y policarboxílicos como ácido benzoico, ácido salicílico, ácido gálico, ácidos tolílicos isómeros de posición, ácidos metoxibenzoicos, ácidos clorobenzoicos, ácidos nitrobenzoicos, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico; mezclas técnicas de ácidos carboxílicos como, 40 por ejemplo, ácidos Versatic; ácidos policarboxílicos de la polimerización o copolimerización de ácidos acrílico y metacrílico;

- anhídridos de ácidos carboxílicos como anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico y anhídrido del ácido hexahidrometilftálico;

- ésteres silílicos de ácidos carboxílicos orgánicos;

45 - ácidos sulfónicos como ácido metanosulfónico, ácido vinilosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido 3-hidroxiopropanosulfónico, ácido sulfoacético, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido p-xilenosulfónico, ácido 4-dodecibencenosulfónico, ácido 1-naftalenosulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico y ácido dinonilnaftalenodisulfónico, así como ésteres de ácidos sulfónicos;

50 - ácidos fosfónicos orgánicos y fosfonatos de monoalquilo como ácido metanofosfónico, ácido vinilofosfónico, ácido butanofosfónico, ácido 2-hidroxietanofosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido toluenofosfónico, ácido xilenofosfónico, ácido fosfonoacético, ácido etidróico, éster metílico del ácido metanofosfónico, así como mezclas de los ácidos de Brønsted anteriormente citados.

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

El ácido **S** tiene un efecto catalítico sobre la hidrólisis de la aldimina **A**. Causa así, según la concentración y fuerza ácida, un aceleramiento más o menos fuerte de la reacción de la aldimina **A** con grupos isocianato en caso de que esté presente suficiente agua en la composición.

5 Habitualmente, el ácido **S** está presente en la composición de un componente endurecible por la humedad en una cantidad de 0,005 a 2% en peso, preferiblemente de 0,01 a 0,5% en peso.

La composición de un componente endurecible por la humedad contiene eventualmente otros constituyentes, particularmente coadyuvantes y aditivos utilizados habitualmente en las composiciones de poliuretano, por ejemplo, los siguientes:

10 - plastificantes, particularmente ésteres de ácidos carboxílicos como ftalatos, particularmente ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo o ftalato de diisododecilo; adipatos, particularmente adipato de dioctilo; azelatos y sebacatos; ésteres de ácidos fosfóricos y sulfónicos orgánicos o polibutenos;

15 - polímeros termoplásticos no reactivos como, por ejemplo, homo- o copolímeros de monómeros insaturados, particularmente del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y (met)acrilato de alquilo, particularmente polietileno (PE), polipropileno (PP), poliisobutileno, copolímeros de acetato de etilenvinilo (EVA) y poli- α -olefinas atácticas (APAO);

- disolventes;

20 - cargas inorgánicas y orgánicas, por ejemplo, carbonatos de calcio molidos o precipitados, que eventualmente están recubiertos con ácidos grasos, particularmente estearatos, barita (BaSO₄, también llamada espato pesado), cuarzo molido, caolines calcinados, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silícicos, particularmente ácidos silícicos de alta dispersión por procesos de pirólisis, hollines, particularmente hollines fabricados industrialmente (designado a continuación como "hollín"), PVC en polvo o esferas huecas;

- fibras, por ejemplo, de polietileno;

- pigmentos, por ejemplo, dióxido de titanio u óxidos de hierro;

25 - otros catalizadores que aceleran la reacción de los grupos isocianato, por ejemplo, compuestos de estaño (II) como dioctoato de estaño y bis(neodecanoato) de estaño, compuestos de bismuto como trioctoato de bismuto y tris(neodecanoato) de bismuto y compuestos que contienen grupos amino terciarios como 2,2'-dimorfolinodietiléter y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano;

- modificadores de la reología como, por ejemplo, espesantes o agentes tixotrópicos, por ejemplo, compuestos de urea, ceras de poliamida, bentonitas o ácidos silícicos pirogénicos;

30 - agentes de secado como, por ejemplo, tamices moleculares, óxido de calcio, isocianatos altamente reactivos como p-tosilisocianato, ésteres del ácido ortofórmico, ésteres del ácido silícico como tetrametoxisilano o tetraetoxisilano;

- estabilizadores frente al calor, la luz y la radiación UV;

- sustancias ignífugas;

35 - sustancias tensioactivas como, por ejemplo, humectantes, agentes de nivelación, agentes de desgasificación o antiespumantes;

- biocidas como, por ejemplo, alguicidas, fungicidas o sustancias inhibidoras del crecimiento fúngico;

así como otras sustancias utilizadas habitualmente en composiciones de poliuretano de un componente endurecibles por la humedad.

40 Es ventajoso en el empleo de dichos otros constituyentes fijarse en que éstos no perjudiquen mucho la estabilidad al almacenamiento de la composición. Es decir, que durante el almacenamiento de la composición con exclusión de humedad no se active la reticulación de los grupos isocianato en grado significativo. Particularmente, esto significa que los aditivos usados de tal manera no deben contener agua o como máximo trazas. Puede ser oportuno secar química o físicamente ciertos aditivos antes del mezclado en la composición.

45 La composición de un componente endurecible por la humedad se fabrica y mantiene con exclusión de humedad. Es estable al almacenamiento, es decir, puede mantenerse con exclusión de humedad en un envase o configuración adecuado como, por ejemplo, un tambor, un sobre o un cartucho, durante un periodo de varios meses a un año y aún más sin que se alteren sus propiedades de aplicación o sus propiedades después del endurecimiento en un grado relevante para su uso. Habitualmente, se establece la estabilidad al almacenamiento mediante la medida de la viscosidad o de la fuerza de compresión. Son especialmente estables al almacenamiento las composiciones que
50 contienen grupos isocianato aromáticos cuando está presente como aldimina **A** una aldimina **A1** de fórmulas (Ia) o (Ib) que no puede formar enamina.

Los grupos aldimino de la aldimina **A** tienen la propiedad de hidrolizarse en contacto con la humedad. Los grupos isocianato presentes en la composición reaccionan con la amina **B** de fórmula (IV) naciente formalmente en la hidrólisis; en este sentido, se libera el correspondiente aldehído **ALD** de fórmula (V). La reacción de los grupos isocianato con la aldimina **A** hidrolizable no debe realizarse necesariamente a este respecto mediante la amina **B**.
 5 Por supuesto, son también posibles reacciones con intermedios de la hidrólisis de aldimina **A**. Es por ejemplo concebible que la aldimina **A** hidrolizable reaccione en forma de un semiaminal directamente con los grupos isocianato.

Además, los grupos silano del organometoxisilano **OS** tienen la propiedad de hidrolizarse en contacto con la humedad. A este respecto, se forman grupos Si-OH denominados grupos silanol, con liberación de metanol. El metanol liberado puede reaccionar con los grupos isocianato presentes, formándose respectivamente un grupo O-metilcarbamato. En caso de no estar a disposición grupos isocianato como reactantes para el metanol naciente, se difunde éste paulatinamente por la composición. Los grupos silanol generados pueden condensarse a su vez entre sí hasta agrupamientos Si-O-Si con liberación de agua.
 10

Además, los grupos isocianato presentes pueden reaccionar directamente con la humedad. A este respecto, se forma un grupo urea a partir de dos grupos isocianato con escisión de una molécula de CO₂.
 15

En la reacción de la aldimina **A** hidrolizable con grupos isocianato y en la reacción de grupos isocianato directamente con la humedad, se trata de las denominadas reacciones de reticulación. Como resultado de estas reacciones, la composición se endurece finalmente; este proceso se designa también como reticulación.

En la reacción de metanol con grupos isocianato, se trata de una reacción llamada de rotura de cadena. El grupo O-metilcarbamato así formado ya no puede reaccionar con otros grupos isocianato. Los grupos isocianato están por tanto "bloqueados". Los grupos O-metilcarbamato en la composición conducen a una pérdida de sitios de reticulación y por tanto a una reducción de la elasticidad y resistencia mecánica de la composición endurecida, a saber más bien a propiedades plásticas.
 20

La humedad necesaria para la reacción de endurecimiento puede proceder del aire (humedad ambiental) o también la composición puede ponerse en contacto con un componente que contiene agua, por ejemplo mediante extensión, por ejemplo con un agente alisador o mediante pulverización, o puede añadirse a la composición en la aplicación un componente que contiene agua, por ejemplo en forma de una pasta que contiene agua que, por ejemplo, se mezcla mediante un mezclador estático.
 25

Preferiblemente, se endurece la composición mediante la humedad ambiental.

La composición de un componente endurecible por la humedad descrita se caracteriza porque se endurece mediante la humedad, de modo que el material así generado puede presentar propiedades mecánicas variables dependiendo de la disponibilidad de la humedad. Dentro del material pueden presentarse zonas con un comportamiento de deformación distinto según las condiciones de endurecimiento, de predominantemente elástico a predominantemente plástico, que gradualmente devienen uno en otro. Particularmente, la composición se endurece de modo que las zonas que entran en contacto inmediato con la humedad, una capa orientada al aire o una capa permeable a la humedad o subyacente de un sustrato desprendible por la humedad, conducen a un material con propiedades predominantemente elásticas, mientras que las capas subyacentes del interior que entran en contacto con la humedad solo indirectamente, particularmente mediante efectos de difusión por zonas vecinas, o las capas impermeables a la humedad o subyacentes a sustratos no desprendibles por la humedad, conducen a un material con propiedades más o menos plásticas, aumentando el grado de plasticidad de una zona del material al aumentar su distancia a la fuente de humedad. Respecto al comportamiento mecánico, se genera así un material anisótropo a partir de un material isótropo antes del endurecimiento mediante la reacción con la humedad de fuera a dentro.
 30
 35
 40

Este comportamiento de endurecimiento que conduce a propiedades de material anisótropo es sorprendente. Una posible explicación para ello, que sin embargo no debe limitar la invención, es la hipótesis de que el metanol liberado en la hidrólisis del organometoxisilano **OS** se difunde preferiblemente hacia dentro en las capas de material todavía no endurecidas, en lugar de difundir por la capa de material ya endurecido hacia fuera y desde allí evaporarse; de este modo, los grupos isocianato del interior de la composición aplicada pueden reaccionar aumentadamente con el metanol antes de entrar en contacto con grupos aldimino hidrolizables y/o la humedad, y así conducir a un material más bien plástico.
 45

La aparición del comportamiento de endurecimiento descrito puede aprovecharse para fabricar así un material, mediante un control adecuado de la alimentación de humedad, que posea similarmente una cubierta predominantemente elástica y un núcleo predominantemente plástico, similarmente a una manguera rellena.
 50

Se obtiene particularmente a partir de la composición de un componente endurecible por la humedad descrita anteriormente con detalle mediante endurecimiento mediante la humedad ambiental una composición anisótropa con una cubierta predominantemente elástica y un núcleo predominantemente plástico
 55

Para el desarrollo de las propiedades de material anisótropo descritas es decisivo que los constituyentes esenciales de la composición se presenten en relaciones cuantitativas ajustadas entre sí, como se definen por las relaciones **R1**, **R2** y **R3**.

5 Así, la cantidad de aldimina **A** anteriormente dada para la relación **R1** es necesaria para inhibir la formación de burbujas y formar una cubierta elástica y resistente. Si se utiliza menos aldimina **A** que la anteriormente dada, existe el peligro de formación de burbujas y que se forme una cubierta fina; por el contrario si se utiliza más aldimina **A** que la anteriormente dada, se forma una cubierta mecánicamente débil; en ambos casos, la composición endurecida es en conjunto menos resistente.

10 Además, la cantidad de organometoxisilano **OS** anteriormente dada para la relación **R2** es necesaria para que tengan lugar en el endurecimiento mediante la humedad ambiental suficientes reacciones de rotura de cadena en el interior para obtener un núcleo suficientemente grande con propiedades predominantemente plásticas. Si se utiliza menos organometoxisilano **OS** que el anteriormente dado, no se ajusta ya una anisotropía significativa; si en el caso contrario se utiliza más organometoxisilano **OS** que el anteriormente dado, la proporción de material predominantemente plástico en el interior se vuelve demasiado grande, la cubierta elástica por tanto muy fina y la composición endurecida en conjunto menos resistente.

15 La cantidad de catalizador de estaño **Z** anteriormente dada para la relación **R3** es a su vez necesaria para acelerar la reacción de hidrólisis del organometoxisilano **OS** y por tanto la liberación de metanol, y por consiguiente la reacción de rotura de cadena en el interior del material en un grado correcto; si se utiliza menos catalizador de estaño **Z** que el anteriormente dado, no se ajusta ya una anisotropía significativa; si en el caso contrario se utiliza más catalizador de estaño **Z** que el anteriormente dado, por un lado la proporción de material predominantemente plástico en el interior se vuelve demasiado grande, la cubierta elástica por tanto muy fina y la composición endurecida en conjunto menos resistente, y por otro lado se reduce la estabilidad térmica de la composición endurecida.

20 Finalmente, la presencia de un ácido **S** en la composición descrita es necesaria para acelerar la hidrólisis de la aldimina **A** y por tanto posibilitar el desarrollo de la cubierta elástica.

El grado de propiedades de material anisótropo descritas depende además del grosor de capa y de la geometría de la composición aplicada. Es particularmente ventajoso para ello cuando la composición se aplica y endurece con un grosor de capa suficientemente grande, típicamente de al menos varios milímetros.

30 En caso de no desear propiedades de material anisótropo, la composición de un componente endurecible por la humedad puede sin embargo endurecerse a un material mayoritaria o completamente isótropo, particularmente mezclando la composición en la aplicación con una cantidad suficiente de agua de forma esencialmente homogénea, por ejemplo, mediante mezclado en un mezclador estático de una pasta que contiene agua con la composición. Así, está disponible agua en toda la composición en suficiente cantidad, lo que conduce a que la composición se endurezca hasta un material isótropo con resistencia y elasticidad globales comparativamente altas.

35 Por tanto, se obtiene una composición isótropa a partir de la composición de un componente endurecible por la humedad descrita con detalle anteriormente mediante el endurecimiento mediante agua mezclada de forma esencialmente homogénea o un componente que contiene agua mezclado de forma esencialmente homogénea.

40 Las propiedades mecánicas de la composición pueden variar pues en un amplio intervalo no solo mediante la elección y proporciones relativas de los constituyentes de la composición, sino también mediante el tipo de endurecimiento.

La composición de un componente endurecible por la humedad es adecuada como adhesivo, sellante, masa de relleno o recubrimiento.

45 Es particularmente adecuada para aplicaciones en que sean necesarias propiedades flexibles o amortiguadoras, por ejemplo, sellantes elásticos para juntas de dilatación para construcciones de estructura elevada o subterránea, sellos o recubrimientos amortiguadores de vibración en aparatos o motores o recubrimientos antigolpes, por ejemplo como protección de bajos para vehículos.

50 Es especialmente adecuada una composición de un componente endurecible por la humedad como sellante flexible para juntas de dilatación en la construcción de sustratos porosos como, particularmente, madera, hormigón, mortero, ladrillo, teja, escayola y rocas naturales como granito o mármol, así como plásticos porosos. Debido a las propiedades de material anisótropo, dichas juntas presentan propiedades ventajosas como, particularmente, una superficie robusta no adhesiva, una buena capacidad de recuperación y valores bajos de esfuerzo de tracción a 23°C y -20°C.

55 Es especialmente ventajoso en este sentido que con un material con una superficie no adhesiva pueden alcanzarse esfuerzos de tracción al $100\% \leq 0,4 \text{ MPa}$ a temperatura ambiente y $\leq 0,6 \text{ MPa}$ a -20°C, como se requiere para un sellante de junta flexible para estructuras elevadas de clase 25LM según la norma EN ISO 11600.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para adherir un sustrato **S1** con un sustrato **S2**, que comprende las etapas de:

- 5 α) aplicación de la composición descrita con detalle anteriormente sobre un sustrato **S1**;
- β) puesta en contacto de la composición aplicada con un sustrato **S2** durante el tiempo en estado abierto de la composición; o
- α') aplicación de la composición descrita con detalle anteriormente sobre un sustrato **S1** y sobre un sustrato **S2**;
- β') puesta en contacto de la composición aplicada entre ellos durante el tiempo en estado abierto de la composición;
- 10 estando compuesto el sustrato **S2** por el mismo o diferente material que el sustrato **S1**.

Se entiende como tiempo en estado abierto a este respecto el tiempo durante el cual no se ha formado todavía cubierta sobre la superficie de la composición aplicada. Este puede designarse también como tiempo de formación de cubierta.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para sellar. Este comprende la etapa de:

- 15 α'') aplicación de la composición descrita con detalle anteriormente entre un sustrato **S1** y un sustrato **S2**, de modo que la composición esté en contacto con el sustrato **S1** y el sustrato **S2**;
- estando compuesto el sustrato **S2** por el mismo o diferente material que el sustrato **S1**.

Habitualmente, se comprime el sellante en la denominada junta.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de un sustrato **S1**.

20 Este comprende la etapa de:

- α''') aplicación de la composición descrita con detalle anteriormente sobre un sustrato **S1**.

En este procedimiento, son sustratos **S1** y/o **S2** particularmente adecuados

- vidrio, vidrio cerámico, hormigón, mortero, ladrillo, teja, escayola y rocas naturales como granito o mármol;
- metales o aleaciones como aluminio, acero, hierro, metales no ferrosos, metales cincados;

25 -

- cuero, productos textiles, papel, madera, materiales derivados de la madera unidos con resina, materiales compuestos de resina-textil y otros denominados combinaciones poliméricas;
- plásticos como poli(cloruro de vinilo) (PVC duro y blando), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), SMC (compuestos de moldeo en lámina), policarbonatos (PC), poliamidas (PA), poliésteres, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliésteres, resinas epoxídicas, poliuretanos (PUR), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), polietileno (PE) o polipropileno (PP), copolímeros de etileno/propileno (EPM) y terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), pudiendo estar tratados en superficie preferiblemente los plásticos mediante plasma, corona o llama;

30 -

- sustratos recubiertos como metales o aleaciones recubiertos con polvo, así como colorantes y lacas.

35 Se prefiere especialmente un procedimiento para el sellado de sustratos **S1** y/o **S2** porosos frente a la humedad. Estos son particularmente sustratos como madera, hormigón, mortero, ladrillo, teja, escayola y rocas naturales como granito o mármol, así como plásticos porosos.

40 Los sustratos pueden pretratarse en caso necesario antes de aplicar la composición. Dichos pretratamientos comprenden particularmente procedimientos de limpieza físicos y/o químicos, por ejemplo, pulido, chorreo de arena, cepillado o similares, o tratamiento con limpiadores o disolventes o la aplicación de un adhesivo, una solución adhesiva o una imprimación.

La aplicación de la composición puede realizarse en un amplio espectro de temperaturas. Se aplica particularmente la composición a temperatura ambiente. La composición puede aplicarse sin embargo también a temperaturas menores así como mayores.

45 A partir de este procedimiento descrito para adhesión, sellado o recubrimiento, o a partir del uso de la composición descrita con detalle anteriormente como adhesivo, sellante, masa de relleno o recubrimiento, se genera un artículo.

Este artículo es particularmente una construcción, particularmente una construcción de estructura elevada o subterránea, o un bien industrial o un bien de consumo, particularmente una ventana, un electrodoméstico o un medio de transporte, particularmente un vehículo de agua o tierra, preferiblemente un automóvil, un autobús, un camión, un tren o un barco, o una pieza de montaje de un medio de transporte, o un artículo de la industria de los muebles, textil o del envasado.

La composición descrita presenta preferiblemente una consistencia pastosa con propiedadesseudoplásticas. Dicha composición pastosa se aplica mediante un dispositivo adecuado en la aplicación como adhesivo o sellante. Los procedimientos adecuados para aplicación de un adhesivo o sellante pastosos son, por ejemplo, la aplicación en cartuchos comerciales, que se accionan preferiblemente de forma manual. Es igualmente posible una aplicación mediante aire comprimido de un cartucho comercial o de un tambor o cubo mediante una bomba de alimentación o un extrusor, eventualmente mediante un robot aplicador.

Ejemplos

1. Descripción de los procedimientos de medida

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

El **contenido de amina**, es decir, el contenido total de grupos aldimino y grupos amino libres en los compuestos fabricados, se determinó valorimétricamente (con HClO₄ 0,1 N en ácido acético glacial frente a violeta cristal) y se da siempre en mmol de N/g.

2. Fabricación de aldiminas

Aldimina A-1

Se dispusieron en un matraz redondo en atmósfera de nitrógeno 55,0 g (0,19 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado. Se añadieron lentamente con agitación fuerte con un embudo de adición 15,6 g (0,18 mol de N) de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina, IPDA; Vestamin® IPD, Degussa; contenido de amina 11,68 mmol de N/g). Después, se retiraron los constituyentes volátiles a vacío (1 kPa, 80°C). Rendimiento: 67,1 g de un aceite transparente incoloro con un contenido de amina de 2,73 mmol de N/g y una viscosidad de 190 mPa·s a 20°C.

Aldimina A-2

Se dispusieron en un matraz redondo en atmósfera de nitrógeno 52,4 g (0,18 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado. Se añadieron lentamente con agitación fuerte con un embudo de adición calentado 10,0 g (0,17 mol de N) de 1,6-hexametilendiamina (BASF; contenido de amina 17,0 mmol de N/g). Después, se eliminaron los constituyentes volátiles a vacío (1 kPa, 80°C). Rendimiento: 57,7 g de un aceite transparente amarillo pálido con un contenido de amina de 2,85 mmol de N/g.

Aldimina A-3

Se dispusieron en un matraz redondo en atmósfera de nitrógeno 74,3 g (0,26 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado. Se añadieron lentamente con agitación fuerte con un embudo de adición 30,0 g (0,25 mol de N) de polieterdiamina (polioxipropilendiamina con un peso molecular medio de aprox. 240 g/mol; Jeffamine® D-230, Huntsman; contenido de amina 8,29 mmol de N/g), con lo que la mezcla se calentó y se enturbió crecientemente. Después, se eliminaron los constituyentes volátiles a vacío (1 kPa, 80°C). Rendimiento: 99,5 g de un aceite transparente amarillo pálido con un contenido de amina de 2,50 mmol de N/g.

Aldimina A-4

Se dispusieron en un matraz redondo en atmósfera de nitrógeno 25,0 g (0,21 mol de N) de polieterdiamina (polioxipropilendiamina con un peso molecular medio de aprox. 240 g/mol; Jeffamine® D-230, Huntsman; contenido de amina 8,29 mmol de N/g). Se añadieron lentamente con agitación fuerte con un embudo de adición 23,0 g (0,22 mol) de benzaldehído, con lo que la mezcla se calentó. Después, se eliminaron los constituyentes volátiles a vacío (1 kPa, 80°C). Rendimiento: 43,8 g de un aceite transparente amarillo pálido con un contenido de amina de 4,72 mmol de N/g.

3. Fabricación de composiciones

Ejemplos 1 a 13 así como ejemplos comparativos 14 a 20: sellantes

Para cada ejemplo, se procesaron los constituyentes respectivos según la tabla 1 en las partes en peso dadas sin secado previo en un mezclador a vacío con exclusión de humedad hasta una pasta homogénea, se rellenaron con esta inmediatamente cartuchos de aluminio lacados internamente y se cerraron los cartuchos herméticamente.

Se utilizó como *TDI* (toluendiisocianato) Desmodur® T 80 P de Bayer.

Se utilizaron como organometoxisilanos los siguientes:

A187: 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Silquest® A-187, Momentive Performance Materials),

XL10: viniltrimetoxisilano (Geniosil® XL 10, Wacker Chemie),

5 *VDM*: vinildimetoximetilsilano (ABCR GmbH),

Phen: feniltrimetoxisilano (ABCR GmbH),

Asp: éster dietílico del ácido *N*-(3-trimetoxisililpropil)aminosuccínico (fabricado correspondientemente al aducto de éster del ácido maleico-aminosilano descrito como ejemplo 1 en el documento WO 02/090411 A1)

TMS: tetrametoxisilano (= ortosilicato de tetrametilo) (ABCR GmbH),

10 *GLYEO*: 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano (Dynasylan® GLYEO, Evonik Degussa).

STP-1: polímero silanofuncional, que se ha fabricado como se describe a continuación:

15 Se calentaron a 90°C con exclusión de humedad 1000 g de polioxipropilendiol (Acclaim® 12200, Bayer; índice de OH 11,0 mg de KOH/g), 43,6 g de isoforondiisocianato (IPDI; Vestanat® IPDI, Degussa), 126,4 g de ftalato de diisodecilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF) y 0,12 g de dilaurato de dibutylestano con agitación constante, y se dejó a esta temperatura hasta que el contenido determinado valorimétricamente de grupos isocianato libres alcanzó un valor de 0,63% en peso. A continuación, se mezclaron 62,3 g de éster dietílico del ácido *N*-(3-trimetoxisililpropil)aminosuccínico (*Asp*) y se agitó la mezcla a 90°C hasta no detectar ya isocianato libre mediante espectroscopia FT-IR. Se enfrió el polímero silanofuncional a temperatura ambiente y se mantuvo con exclusión de humedad.

20 Se fabricó el polímero ***P-1*** como sigue:

Se hicieron reaccionar 3080 g de polioxipropilendiol (Acclaim® 4200 N, Bayer; índice de OH 28,1 mg de KOH/g), 1540 g de polioxipropileno polioxietiltriol (Caradol® MD34-02, Shell; índice de OH 35,0 mg de KOH/g) y 385 g de toluendiisocianato (TDI; Desmodur® T 80 P, Bayer) a 80°C hasta un polímero de poliuretano terminado con NCO con un contenido determinado valorimétricamente de grupos isocianato libres de 1,53% en peso.

25 Se fabricó el polímero ***P-2*** como sigue:

30 Se hicieron reaccionar 590 g de polioxipropilendiol (Acclaim® 4200 N, Bayer; índice de OH 28,1 mg de KOH/g), 1180 g de polioxipropileno polioxietiltriol (Caradol® MD34-02, Shell; índice de OH 35,0 mg de KOH/g) y 230 g de isoforondiisocianato (IPDI; Vestanat® IPDI, Degussa) según procedimientos conocidos a 80°C hasta un polímero de poliuretano terminado en NCO con un contenido determinado valorimétricamente de grupos isocianato libres de 2,10% en peso.

Se fabricó el *espesante* como sigue:

35 Se dispusieron en un mezclador a vacío 3000 g de ftalato de diisodecilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF) y 480 g de 4,4'-metilendifenildiisocianato (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) y se calentaron ligeramente. Se añadieron entonces gota a gota lentamente con agitación fuerte 270 g de monobutilamina. Se volvió a agitar la pasta generada a vacío y con enfriamiento durante 1 hora.

Tabla 1. Composición del sellante

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Polímero P-1	16,00	16,00	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	8,00	8,00
Dialdimina	A-1	A-1	A-2	A-2/A-3	A-4	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	1,59	1,59	3,03	1,52/1,73	1,83	2,11	2,11	3,18	3,18	2,11
Ftalato de diisodocilo	1,71	2,11	0,27	0,05	0,97	1,66	1,09	0,52	0,67	1,16
Creta	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00
Espesante	28,00	28,00	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	4,50	4,50
<i>TDI</i>	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Organometoxisilano	A187	A187	A187	A187	A187	A187	A187	A187	XL10	VDM
	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,23	0,80	0,40	0,25	0,33
Ácido salicílico ^a	0,60	0,60	0,60	0,60	1,50	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Dilaurato de dibutilestano ^a	0,80	0,40	0,80	0,80	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,80
Relación R1 (aldimina/NCO)	0,30	0,30	0,60	0,60	0,60	0,40	0,40	0,60	0,60	0,40
Relación R2 (metoxilo/NCO)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,20	0,70	0,35	0,35	0,35
Relación R3 (estano/NCO)	0,0044	0,0022	0,0044	0,0044	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0044

^a 5% en peso de adipato de dioctilo

Tabla 1. Composición del sellante (continuación)

Ejemplo	11	12	13	14 (comp.)	15 (comp.)	16 (comp.)	17 (comp.)	18 (comp.)	19 (comp.)	20 (comp.)
Polímero P-1	16,00	16,00	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	8,00
Dialdimina	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	-
	2,11	2,11	2,11	1,59	1,59	2,11	2,11	1,59	3,18	
Ftalato de diisodocilo	1,56	1,56	0,52	2,26	2,41	1,49	1,70	2,51	0,52	3,70
Creta	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00
Espesante	28,00	28,00	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	4,50	4,50
<i>TDI</i>	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Organometoxisilano	<i>Phen</i>	<i>Asp</i>	STP-1	<i>A187</i>	<i>A187</i>	<i>A187</i>	<i>TMS</i>	-	<i>GLYEO</i>	<i>A187</i>
	0,33	0,40	8,42	0,40	0,40	0,40	0,19		0,40	0,40
Ácido salicílico ^a	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Dilaurato de dibutilestano ^a	0,40	0,40	0,40	0,25	0,10	^b	0,40	0,40	0,40	0,40
Relación R1 (aldimina/NCO)	0,40	0,40	0,40	0,30	0,30	0,40	0,40	0,30	0,60	0
Relación R2 (metoxilo/NCO)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0	0	0,35
Relación R3 (estano/NCO)	0,0022	0,0022	0,0022	0,0014	0,0005	0	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022

^a 5% en peso de adipato de dioctilo^b en lugar de ello se añadieron 0,50 GT de 2,2-dimorfolinodietiléter

Se ensayaron en los sellantes así obtenidos las 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 al hilado. Para la determinación de la **estabilidad**, se aplicó el sellante mediante pistola de cartuchos por una tobera triangular en forma de un cordón triangular de desarrollo horizontal con un diámetro de base de 8 mm y una altura (distancia de la punta del triángulo a la base) de 20 mm sobre un trozo de cartón colocado perpendicularmente. Después de 5 minutos, se midió cuánto se había rebajado la punta, es decir, cuánto se había alejado de la posición original en el medio del cordón triangular. Se evaluó como “muy bueno” (= “m. bueno”) cuando la punta se encontraba en una posición total o aproximadamente inalterada, como “bueno” cuando la punta se encontraba entre la mitad y el extremo de la base. Se determinó cualitativamente el **hilado** aplicando algo de sellante mediante la pistola de cartuchos sobre un trozo de cartón sujeto a la pared, se separó la pistola de cartuchos al final de la aplicación mediante una rápida retirada del sellante aplicado y se midió la longitud de la fibra residual en el sitio de desgarró.

15 Para ensayar el comportamiento de endurecimiento, se recurrió por un lado al **tiempo de formación de cubierta** (tiempo libre de adhesión “tack-free time”). Para ello, se aplicaron algunos g de sellante calentado a temperatura ambiente con un grosor de capa de aprox. 2 mm sobre cartón y se determinó el tiempo a clima estándar ($23 \pm 1^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad ambiental relativa) que transcurría hasta que no quedaban ya por primera vez residuos en la pipeta al tocar ligeramente la superficie del sellante mediante una pipeta de LDPE.

20 Se ensayó además cualitativamente la **adhesividad** del sellante presionando con el pulgar después de un día sobre una probeta Shore A endurecida (véase a continuación) y se comprobó después cuánto tiempo quedaba pegada la probeta al pulgar al levantar la mano. Se valoró la adhesividad como alta (la probeta permanecía aproximadamente 3 s pegada), baja (la probeta permanecía de 1 a 2 s pegada) y nula (la probeta permanecía menos de 1 s pegada). Además, se evaluó ópticamente en el sellante la formación de burbujas durante el endurecimiento. Finalmente, se ensayó en el sellante la **anisotropía** de las propiedades del material. Para ello, aplicó el sellante calentado a temperatura ambiente mediante pistola de cartuchos por una punta redonda (10 mm de abertura) en forma de cono horizontal con una longitud de 50 mm y un diámetro en la base de 30 mm sobre un trozo de cartón fijado a la pared, se dejó a clima estándar durante 14 días, se cortó entonces horizontalmente a una distancia de 1 cm de la base y se valoró ópticamente la superficie de corte y además cualitativamente mediante la impresión de una espátula en distintos sitios si el material en las capas externas es distinto que en las capas internas, mostrando una transición gradual de carácter elástico a plástico (anisotropía: “sí”), o si el material es similar en todos los sitios (anisotropía: “no”). Con la palabra “sí” se denota que el material presenta solo propiedades escasamente anisotrópicas, es decir, que presenta solo un núcleo plástico muy pequeño. En presencia de propiedades de material anisótropo, se determinó aproximadamente el grosor de la cubierta al menos parcialmente elástica (“grosor de cubierta”) con una escala. Si el grosor de cubierta da el valor “15”, esto significa que el material presenta propiedades totalmente isotrópicas, la “cubierta” elástica se extiende pues por todo el corte transversal del cono y por tanto presenta formalmente un grosor de 15 mm.

35 Se determinó la **dureza Shore A** según la norma DIN 53505 en probetas endurecidas durante 14 días en clima estándar. Se determinó la **esfuerzo de tracción al 100%** respectivamente a 23°C así como a -20°C según la norma DIN EN 28339 (con probetas de hormigón pretratadas con Sika® Primer-3N, procedimiento A). Se determinó la **capacidad de recuperación** en cumplimiento con la norma DIN EN 27389, usándose en lugar de perfiles de aluminio probetas de hormigón (pretratadas con Sika® Primer-3N, procedimiento A, 100% estirado). Se ensayaron la **adherencia e integridad de las juntas** después de un estiramiento permanente según la norma DIN EN 28340 (procedimiento A, probeta de hormigón, pretratada con Sika® Primer-3N, 100% estirado).

Se indican los resultados de los ensayos en la Tabla 2.

45 Resulta evidente por la Tabla 2 que los sellantes según la invención de los ejemplos 1 a 13 se endurecen sin burbujas y presentan propiedades de material anisótropo notables. Forman a este respecto una superficie mayoritariamente no adhesiva y una cubierta elástica suficientemente gruesa para soportar el estiramiento permanente sin daños (en caso de haber llevado a cabo este ensayo). La esfuerzo de tracción al 100% asciende en todos los ejemplos 1 a 13 (en caso de haber llevado a cabo este ensayo) a $\leq 0,4$ MPa a temperatura ambiente y a $\leq 0,6$ MPa a -20°C , como se requiere para un sellante de juntas flexible para estructuras elevadas de clase 25LM según la norma EN ISO 11600. Los sellantes de los ejemplos comparativos se diferencian claramente: los ejemplos comparativos 14 y 15 con poco catalizador de estaño, el ejemplo comparativo 16 sin catalizador de estaño y los ejemplos comparativos 17, 18 y 19, que contienen en lugar de un organometoxisilano **OS** un éster de ácido silícico o un organoetoxisilano o ningún silano, muestran una escasa o nula anisotropía y presentan correspondientemente un esfuerzo de tracción al 100% claramente mayor. El ejemplo comparativo 20 sin aldimina A muestra ciertamente propiedades de material muy anisótropo, pero forma solo una “cubierta” muy fina y fuertemente adhesiva con insuficiente resistencia y no soporta por tanto el estiramiento permanente sin daños.

Ejemplos 21 y 25 y ejemplos comparativos 26 y 27

5 Se endurecieron aceleradamente los sellantes de los ejemplos 1 a 9 y de los ejemplos comparativos 18 a y 19 mediante mezclado de un componente **W** que contiene agua. A este respecto, se mezcló el sellante respectivo en las partes en peso dadas en la Tabla 3 con el componente **W** de forma esencialmente homogénea. Se realizó el mezclado mediante una pistola de dos componentes con mezclador estático ajustado de tipo Sulzer Quadro® (obtenible en Sulzer Chemtech) con 24 elementos de mezcla. Se fabricó con el sellante mezclado una probeta Shore A como se describe en la norma DIN 53505, que se dejó endurecer durante un día en clima estándar y se ensayó entonces a temperatura ambiente la dureza Shore A. Se indican los resultados de los ensayos en la Tabla 3.

Tabla 2. Propiedades de los sellantes

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Estabilidad	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena
Hilado (cm)	5	3	2	3	6	3	3	3	3	3
Tiempo de formación de cubierta (min)	95	135	30	32	75	90	90	85	95	80
Adhesividad	Nula	Nula	Nula	Nula	Baja	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula
Formación de burbujas	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula
Anisotropía	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Grosor de cubierta (mm)	4	7	7	6	5	6	3	7	6	8
Dureza Shore A a 23°C	26	33	35	28	33	30	29	31	32	30
Dureza Shore A a -20°C	33	45	47	44	39	45	47	44	42	45
Esfuerzo de tracción al 100% a 23°C (MPa)	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	n.d.	n.d.	0,3	0,3	n.d.
Esfuerzo de tracción al 100% a -20°C (MPa)	0,4	0,6	0,6	0,4	0,6	n.d.	n.d.	0,5	0,5	n.d.
Capacidad de recuperación (%) a 23°C/a -20°C	72/86	82/94	75/91	75/91	83/91	n.d.	n.d.	72/91	70/88	n.d.
Adhesión e integridad de la junta después del estiramiento permanente	S.d.	S.d.	S.d.	S.d.	S.d.	n.d.	n.d.	S.d.	S.d.	n.d.

n.d.: no determinado S.d.: sin defectos

10 Tabla 2 (continuación). Propiedades de los sellantes

Ejemplo	11	12	13	14 (comp.)	15 (comp.)	16 (comp.)	17 (comp.)	18 (comp.)	19 (comp.)	20 (comp.)
Estabilidad	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena	m. buena	buena	buena
Hilado (cm)	3	3	3	3	3	4	3	3	3	8
Tiempo de formación de cubierta (min)	90	85	75	165	245	90	90	130	95	360
Adhesividad	Nula	Nula	Baja	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Alta

Formación de burbujas	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Nula	Media
Anisotropía	Sí	Sí	Sí	(Sí)	No	No	(Sí)	No	No	Sí
Grosor de cubierta (mm)	5	6	6	12	(15)	(15)	12	(15)	(15)	2
Dureza Shore A a 23°C	31	30	25	36	37	42	34	43	42	22
Dureza Shore A a -20°C	41	43	36	46	45	48	47	50	52	36
Esfuerzo de tracción al 100% a 23°C (MPa)	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	0,6	n.d.	n.d.	0,9	0,7	0,2
Esfuerzo de tracción al 100% a -20°C (MPa)	n.d.	n.d.	n.d.	0,9	1,0	n.d.	n.d.	1,4	1,1	0,4
Capacidad de recuperación (%) a 23°C/a -20°C	n.d.	n.d.	n.d.	82/91	81/91	n.d.	n.d.	n.m.	n.m.	64/83
Adhesión e integridad de la junta después del estiramiento permanente	n.d.	n.d.	n.d.	S.d.	S.d.	n.d.	n.d.	S.d.	S.d.	d

n.d.: no determinado n.m.: no medible (ruptura del hormigón) S.d.: sin defectos

d: defecto: esquinas agrietadas

Se fabricó el componente **W** que contiene agua como sigue:

- 5 Se hicieron reaccionar en un mezclador a vacío isoforondiisocianato (IPDI; Vestanat® IPDI, Degussa) con un polieterpoliol (Caradol® ED56-11, Shell), aminoetiletanolamina y ácido 2,2-bis-(hidroximetil)propiónico en *N*-metilpirrolidona (NMP) según procedimientos conocidos hasta un poliaducto, que se neutralizó con trietilamina y se diluyó con agua hasta un contenido de agua de un 29,5% en peso; se obtuvo a este respecto una emulsión que contenía un polímero de poliuretano que presentaba un grupo iónico con un peso molecular medio de aprox. 20.000.
- 10 Se mezclaron 85 g de esta emulsión en un mezclador a vacío con 10 g de ácido silícico pirogénico hidrófilo (Aerosil® 200, Degussa) y 5 g de creta (Omya® 5 GU, Omya) hasta una pasta cremosa fina con un contenido de agua de un 25% en peso.

Tabla 3: Sellantes endurecidos aceleradamente

Ejemplo	21	22	23	24	25	26 (comp.)	27 (comp.)
Sellante del ejemplo	1	1	1	1	9	18	19
	99,0	98,5	98,0	97,0	97,0	97,0	97,0
Componente W	1,0	1,5	2,0	3,0	3,0	3,0	3,0
(Agua/NCO)	1,0	1,5	2,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Dureza Shore A a 23°C	24	33	38	41	40	44	42

- 15 Resulta evidente por las durezas Shore A de los ejemplos 21 a 25 que los ejemplos 1 y 9 según la invención pueden endurecerse aceleradamente mediante la adición de agua, conduciendo el endurecimiento a bajos contenidos de agua a un material más blando, y a altos contenidos de agua a un material más duro. A una relación de agua/NCO de 3,0, la dureza Shore A del sellante del ejemplo 1 (ejemplo 24) o del ejemplo 9 (ejemplo 25) alcanzaba

prácticamente el valor del sellante exento de silano isótropo del ejemplo comparativo 18. En comparación con ello, la dureza Shore A del sellante del ejemplo comparativo 18 (ejemplo comparativo 26) o 19 (ejemplo comparativo 27) alcanzaba aproximadamente el mismo valor que en el endurecimiento con humedad ambiental mediante el mezclado con agua.

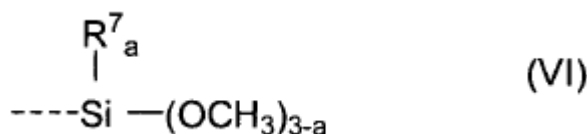
5

REIVINDICACIONES

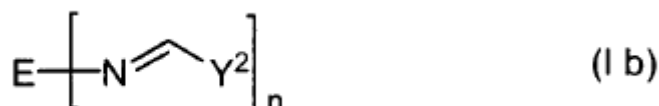
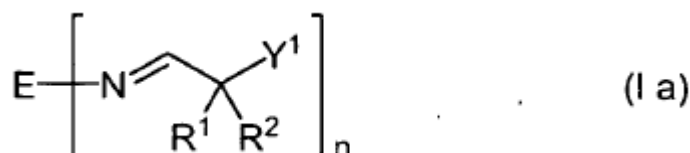
1. Composición de un componente endurecible por la humedad que comprende
- a) al menos un poliisocianato **P**,
- b) al menos una aldimina **A** de fórmula (I),



- 5 en la que
- n representa 2 o 3 o 4,
- E representa el resto orgánico de una amina **B** n-funcional después de la eliminación de n grupos amino primarios e
- 10 Y representa un resto hidrocarburo monovalente de 1 a 35 átomos de C que eventualmente contiene al menos un heteroátomo,
- c) al menos un organometoxisilano **OS** que presenta al menos un agrupamiento de fórmula (VI),



- en la que
- 15 a representa 0 o 1 o 2, preferiblemente 0 o 1, y
- R^7 representa un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C, particularmente un resto metilo,
- d) al menos un catalizador de estaño **Z** en forma de un compuesto de dialquilestaño (IV),
- e) al menos un ácido **S**;
- con los requisitos de que en la composición
- 20 (i) la relación **R1** entre el número de grupos aldímico y el número de grupos isocianato se encuentre en el intervalo de 0,2 a 0,8, y que
- (ii) la relación **R2** entre el número de grupos metoxilo del organometoxisilano **OS** y el número de grupos isocianato se encuentre en el intervalo de 0,2 a 0,7, y que
- (iii) la relación **R3** entre el número de átomos de estaño del catalizador de estaño **Z** y el número de grupos isocianato se encuentre en el intervalo de 0,002 a 0,006.
- 25 2. Composición de un componente endurecible por la humedad según la reivindicación 1, caracterizada porque la aldimina **A** presenta la fórmula (I), la fórmula (Ia) o la fórmula (Ib)

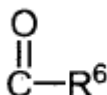


- 30 en las que

R¹ y R² representan independientemente entre sí respectivamente un resto hidrocarburo monovalente de 1 a 12 átomos de C o, conjuntamente un resto hidrocarburo divalente de 4 a 12 átomos de carbono que es parte de un anillo carbocíclico eventualmente sustituido de 5 a 8, preferiblemente 6, átomos de C;

5 Y¹ representa un resto hidrocarburo monovalente de 1 a 32 átomos de C que presenta eventualmente al menos un heteroátomo, particularmente oxígeno en forma de grupos éter, carbonilo o éster;

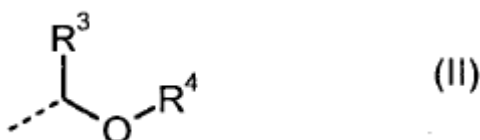
Y² representa un resto arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido que presenta un tamaño de anillo de 5 a 8, preferiblemente 6, átomos, o representa



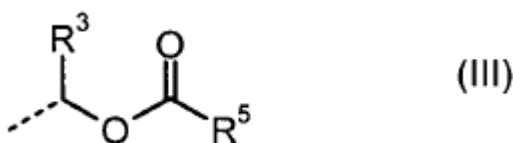
10 en la que R⁶ representa un átomo de hidrógeno o un resto alcoxilo, o un resto alqueno o arilalqueno sustituido o no sustituido con al menos 6 átomos de C.

3. Composición de un componente endurecible por la humedad según la reivindicación 2, caracterizada porque R¹ y R² representan respectivamente un grupo metilo.

4. Composición de un componente endurecible por la humedad según la reivindicación 2 o 3, caracterizada porque Y¹ representa un resto de fórmulas (II) o (III)



15



en las que

R³ representa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo, cicloalquilo, arilalquilo o alcoxicarbonilo de 1 a 12 átomos de C;

20 R⁴ representa un resto hidrocarburo de 1 a 30 átomos de C que contiene eventualmente átomos de oxígeno de éter;

R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de C, eventualmente con partes cíclicas y eventualmente con al menos un heteroátomo, particularmente oxígeno en forma de grupos éter, carbonilo o éster,

25 o representa un resto hidrocarburo mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 5 a 30 átomos de C,

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

5. Composición de un componente endurecible por la humedad según la reivindicación 4, caracterizada porque R⁴ representa un resto hidrocarburo de 6 a 30, particularmente de 11 a 30, átomos de C que contiene eventualmente átomos de oxígeno de éter.

30 6. Composición de un componente endurecible por la humedad según la reivindicación 4 o 5, caracterizada porque R⁵ representa un resto alquilo lineal o ramificado de 6 a 30, particularmente de 11 a 30, átomos de C, eventualmente con partes cíclicas y eventualmente con al menos un heteroátomo o un resto hidrocarburo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado de 6 a 30, particularmente de 11 a 30, átomos de C, preferiblemente un resto alquilo C₁₁.

35 7. Composición de un componente endurecible por la humedad según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la amina **B** se selecciona del grupo compuesto por 1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,3-pentanodiamina (DAMP), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina 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,

40

3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, polioxialquilenpoliaminas con 2 o 3 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 citadas.

5 8. Composición de un componente endurecible por la humedad según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el organometoxisilano **OS** presenta al menos un agrupamiento de fórmula (VI) con $a=0$.

10 9. Composición de un componente endurecible por la humedad según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el organometoxisilano **OS** se selecciona del grupo compuesto por 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, bis-(3-trimetoxisililpropil)amina y éster dietílico del ácido *N*-(3-trimetoxisililpropil)aminosuccínico.

10 10. Composición de un componente endurecible por la humedad según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el poliisocianato **P** es un polímero de poliuretano **PUP** que presenta un grupo isocianato aromático.

15 11. Composición de un componente endurecible por la humedad según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el catalizador de estaño **Z** se selecciona del grupo compuesto por dicloruro de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y dilaurato de dioctilestaño.

12. Procedimiento para adherir un sustrato **S1** con un sustrato **S2**, que comprende las etapas de:

20 α) aplicación de una composición de un componente endurecible por la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 11 sobre un sustrato **S1**;

β) puesta en contacto de la composición aplicada con un sustrato **S2** durante el tiempo en estado abierto de la composición; o

α') aplicación de una composición de un componente endurecible por la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 11 sobre un sustrato **S1** y sobre un sustrato **S2**;

25 β') puesta en contacto de la composición aplicada entre ellos durante el tiempo en estado abierto de la composición;

estando compuesto el sustrato **S2** por el mismo o diferente material que el sustrato **S1**.

13. Procedimiento de sellado que comprende la etapa de

30 α'') aplicación de una composición de un componente endurecible por la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 11 entre un sustrato **S1** y un sustrato **S2**, de modo que la composición esté en contacto con el sustrato **S1** y el sustrato **S2**;

estando compuesto el sustrato **S2** por el mismo o diferente material que el sustrato **S1**.

35 14. Composición anisótropa con una cubierta predominantemente elástica y un núcleo predominantemente plástico, obtenida mediante el endurecimiento de una composición de un componente endurecible por la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 11 mediante la humedad ambiental.

15. Composición isótropa obtenida mediante el endurecimiento de una composición de un componente endurecible por la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 11 mediante agua mezclada de forma esencialmente homogénea o un componente que contiene agua mezclada de forma esencialmente homogénea.