

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 552**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C09J 175/12 (2006.01)

C07C 251/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08170474 .4**

96 Fecha de presentación: **02.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2194081**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2010**

54

Título: **COMPOSICIÓN DE POLIURETANO QUE COMPRENDE HIDROXIALDIMINAS.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.01.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.01.2012

73

Titular/es:
**SIKA TECHNOLOGY AG
ZUGERSTRASSE 50
6340 BAAR, CH**

72

Inventor/es:
**Burckhardt, Urs y
Stadelmann, Ursula**

74

Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 372 552 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 comprende hidroxialdaminas

Sector técnico

- 5 La presente invención se refiere al sector de las composiciones de poliuretano, así como a su utilización, especialmente como pegamento, material de sellado, pasta de relleno, revestimiento o recubrimiento de pavimentos, de dos componentes.

Estado actual de la técnica

- 10 Las composiciones de poliuretano que presentan grupos isocianato se emplean desde hace tiempo en las aplicaciones más diversas, entre otras como pegamento, material de sellado, pasta de relleno, revestimiento o recubrimiento de pavimentos. Mientras que las composiciones de poliuretano de un solo componente se pueden emplear como tales, y después de su aplicación endurecen por contacto con humedad y/o mediante calor, las composiciones de poliuretano de dos componentes se componen de dos componentes almacenados separadamente entre sí – en general, de un componente con grupos isocianato libres y un componente con grupos hidroxilo libres –, los cuales para la utilización de la composición se mezclan bien solo un poco antes de o durante su aplicación, después de lo cual endurecen. Especialmente para las composiciones de poliuretano de dos componentes se desea 15 sobremano que las composiciones, con un tiempo en estado preparado y de elaboración, suficientemente largos, endurezcan lo más pronto posible, es decir que después de su aplicación constituyan solidez lo más rápidamente posible y, por ello, ya después de un corto tiempo sean capaces de soportar cargas o de ser manipuladas, por ejemplo para que las piezas unidas con un pegamento se puedan mover o se puedan separar las sujeciones de fijación o para que un recubrimiento depositado se pueda pisar, se pueda seguir recubriendo o se pueda lijar.

- 20 En el caso de una composición de poliuretano de dos componentes, el endurecimiento se puede acelerar, por ejemplo, por el aporte de calor o por la utilización de potentes catalizadores o en elevada dosificación. Sin embargo, el aporte de calor puede condicionar un elevado coste de aplicación, puede dañar los sustratos y puede llevar a la formación de burbujas y pérdida de adherencia, y la utilización de potentes catalizadores o en elevada dosificación puede provocar pérdidas de la capacidad de conservación y de la estabilidad de larga duración de la composición y conduce especialmente a un acortamiento del tiempo abierto de la composición.

- 25 Las composiciones de poliuretano de dos componentes, cuyo componente que contiene grupos hidroxilo presenta, además, grupos amino primarios o secundarios libres procedentes de las poliaminas contenidas en él, endurecen de forma particularmente rápida, no tendiendo apenas a la formación de burbujas y presentan muy buenas propiedades mecánicas, porque se forman más grupos urea, los cuales generalmente incrementan la solidez y elasticidad de los poliuretanos. Sin embargo, la reactividad de los grupos amino libres frente a los grupos isocianato es tan elevada, que tales composiciones presentan para la mayoría de las aplicaciones un tiempo en estado preparado y un tiempo de elaboración (tiempo abierto) demasiado cortos. Además, las aminas al aire tienden frecuentemente a la formación de costras por reacción con CO₂ ("blushing") y/o en virtud de su toxicidad presentan desventajas en relación a la 35 seguridad en el trabajo y a la ecología.

- 40 En lugar de aminas libres se pueden emplear las denominadas aminas bloqueadas con grupos amino activables hidrolíticamente, por ejemplo en forma de iminas u oxazolinas. Éstas no presentan "blushing" y posibilitan composiciones de dos componentes con tiempos en estado abierto algo más largos. No obstante, la utilización de aminas bloqueadas en composiciones de poliuretano conduce a otras dificultades, condicionadas especialmente por el hecho de que las sustancias utilizadas para el bloqueo de las aminas, típicamente aldehídos o cetonas, se liberan durante el endurecimiento. Éstas son generalmente volátiles y de olor intenso y pueden conducir, entre otras cosas, a molestias de olor o irritaciones.

- 45 Del documento WO 2007/036571 A1 se conocen composiciones de poliuretano de dos componentes que contienen aldaminas con grupos reactivos adicionales, las cuales endurecen deprisa y exentas de olor. Estas aldaminas liberan al endurecer un aldehído relativamente poco volátil, el cual permanece en la composición endurecida y ejerce sobre ésta un efecto plastificante más o menos acusado. Por ello, estas composiciones están limitadas en cuanto a sus propiedades mecánicas, especialmente a los valores alcanzables por el módulo de elasticidad y, por tanto, no son accesibles para todas las aplicaciones.

Ejecución de la invención

- 50 Es por tanto objeto de la invención poner a disposición composiciones de poliuretano, que gracias a su tiempo abierto suficientemente largo son fácilmente elaborables, que a pesar de ello endurecen deprisa y con poco olor y, por tanto, alcanzan solidez rápidamente, y que en estado endurecido presentan elevadas resistencias a la tracción y elevados módulos de elasticidad.

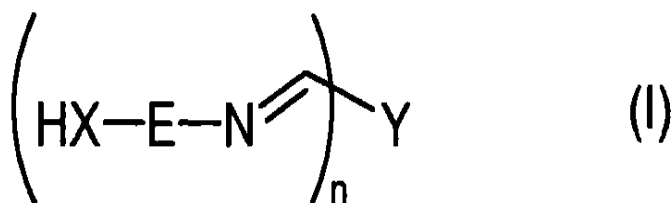
Sorprendentemente, este problema se puede solucionar mediante una composición dada a conocer en la reivindicación 1. Esta composición, junto al menos un poliisocianato, contiene al menos una aldimina especial. Esta aldimina presenta, además de varios grupos aldimino, varios grupos hidroxilo, mercapto o de aminas secundarias y, por tanto, está en condiciones de reticular el poliisocianato también en ausencia de humedad. Con la entrada de humedad, la cual tiene lugar a más tardar en la aplicación de la composición por contacto con el aire, se llega a la activación hidrolítica de los grupos aldimino y a su reacción con los grupos isocianato presentes. En este caso se libera un polialdehído de poco olor o exento de olor, con escasa volatilidad, el cual plastifica poco o nada la composición endurecida. En virtud de la estructura especial de la aldimina, particularmente en sus formas de ejecución preferidas, se pueden obtener especialmente composiciones de poliuretano de dos componentes, las cuales presentan, por un lado un tiempo abierto suficientemente largo y que, por tanto, garantiza una fácil elaboración, por otro que endurecen rápidamente sin formación de olor y exentas de burbujas, alcanzando solidez muy deprisa y, finalmente, en estado endurecido disponen de excelentes propiedades mecánicas, especialmente de una elevada resistencia a la tracción y un elevado módulo de elasticidad.

Otros aspectos de la invención son objeto de ulteriores reivindicaciones independientes. Formas de ejecución particularmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Vías para la ejecución de la invención

Objeto de la invención es una composición que contiene

a) al menos una aldimina **A** de la fórmula (I),



en donde

n representa 2 ó 3 ó 4,

E representa, o bien un radical hidrocarburo divalente con 3 a 20 átomos de carbono, o junto con R^{11} representa un radical hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, conteniendo E eventualmente heteroátomos en forma de éter-oxígeno o nitrógeno amínico terciario.

Y representa un radical orgánico n -valente con 6 a 30 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente átomos de nitrógeno y/u oxígeno en forma de grupos amino terciarios, grupos éter, éster, carbonato, amida, uretano o urea,

X representa O ó S ó $\text{N}-\text{R}^{10}$ ó $\text{N}-\text{R}^{11}$,

en donde

R^{10} representa un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, el cual eventualmente presenta al menos un grupo éster de ácido carboxílico, un grupo nitrilo, nitro, éster de ácido fosfónico, sulfona o éster de ácido sulfónico, y

R^{11} junto con E representa un radical hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, el cual contiene eventualmente heteroátomos en forma de éter-oxígeno o nitrógeno amínico terciario;

y

b) al menos un poliisocianato **P**.

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

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

El término “grupo amino primario” designa en el presente documento un grupo amino en forma de un grupo NH_2 ligado a un radical orgánico. El término “grupo amino secundario” designa un grupo amino en el cual el átomo de nitrógeno está unido a dos radicales orgánicos, los cuales pueden ser también parte de un anillo. El término “grupo amino terciario” designa un grupo amino, en el cual el grupo amino (nitrógeno amínico terciario) está unido a tres radicales orgánicos, en el cual dos de estos radicales pueden ser parte de un anillo.

El término “polímero” abarca en el presente documento, por un lado un colectivo de macromoléculas químicamente unitarias, pero que se diferencian en lo referente a grado de polimerización, masa molar y longitud de cadena, el cual se preparó por una polireacción (polimerización, poliadición, policondensación). El término abarca también, por otro lado, los derivados de un colectivo de macromoléculas de este tipo procedentes de polireacciones, por tanto compuestos que se obtuvieron por reacciones tales como, por ejemplo, adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas dadas previamente y las cuales pueden ser químicamente unitarias o químicamente no unitarias. El término abraza, además, los denominados prepolímeros, es decir aductos oligómeros previos, reactivos, cuyos grupos funcionales participan en la constitución de macromoléculas.

El término “polímeros de poliuretano” abarca todos los polímeros que se preparan según el denominado procedimiento de poliadición de diisocianato. Esto incluye también los polímeros que están casi o totalmente exentos de grupos uretano. Ejemplos de polímeros de poliuretano son poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

Como “alifática” se designa una amina, un aldehído y un isocianato, cuyos grupos amino, aldehído e isocianato están unidos siempre exclusivamente a radicales alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos; de forma correspondiente estos grupos se designan como grupos amino, aldehído e isocianato alifáticos.

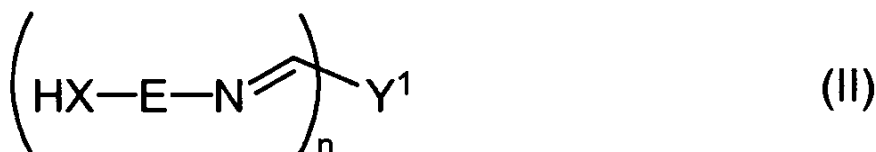
Como “aromática” se designa una amina, un aldehído y un isocianato, cuyos grupos amino, aldehído e isocianato están unidos siempre a un radical aromático; de forma correspondiente estos grupos se designan como grupos amino, aldehído e isocianato aromáticos.

La composición contiene al menos una aldimina **A** de la fórmula (I).



Preferentemente X representa O, es decir un átomo de oxígeno.

Como aldimina **A** de la fórmula (I) se prefiere una aldimina **A1** de la fórmula (II),

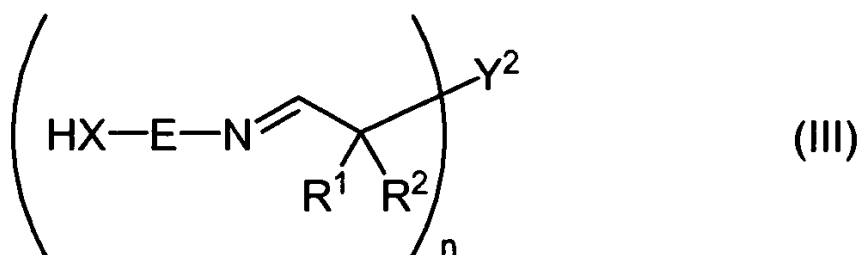


en donde

Y^1 representa un radical arilo o heteroarilo n-valente, sustituido o no sustituido, el cual presenta un tamaño de anillo de 5 a 8, preferentemente 6 átomos;

y n, X y E presentan los significados ya citados.

Como aldimina **A** de la fórmula (I) se prefiere, además, una aldimina **A2** de la fórmula (III),



en donde

R^1 y R^2 representan, o bien

en cada caso independientemente entre sí, un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono,

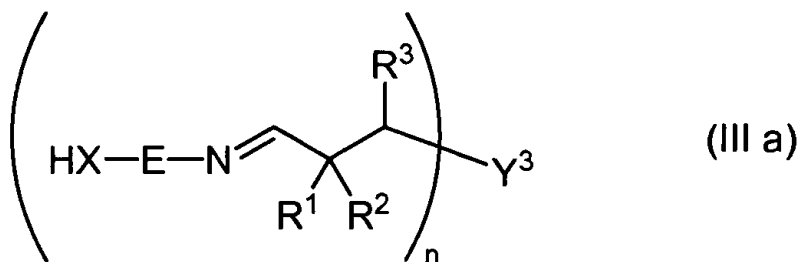
- 5 o junto con un radical hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de carbono, representan la parte de un anillo carbocíclico con 5 a 8, preferentemente 6 átomos de carbono, eventualmente sustituido;

Y^2 representa un radical orgánico n-valente con 1 a 24 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente átomos de nitrógeno y/u de oxígeno en forma de grupos amino terciarios, éter, éster, carbonato, amida, uretano o urea; y

n , X y E presentan los significados ya citados.

- 10 Las aldiminas **A2** de la fórmula (III) son preferidas frente a las aldiminas **A1** de la fórmula (II),

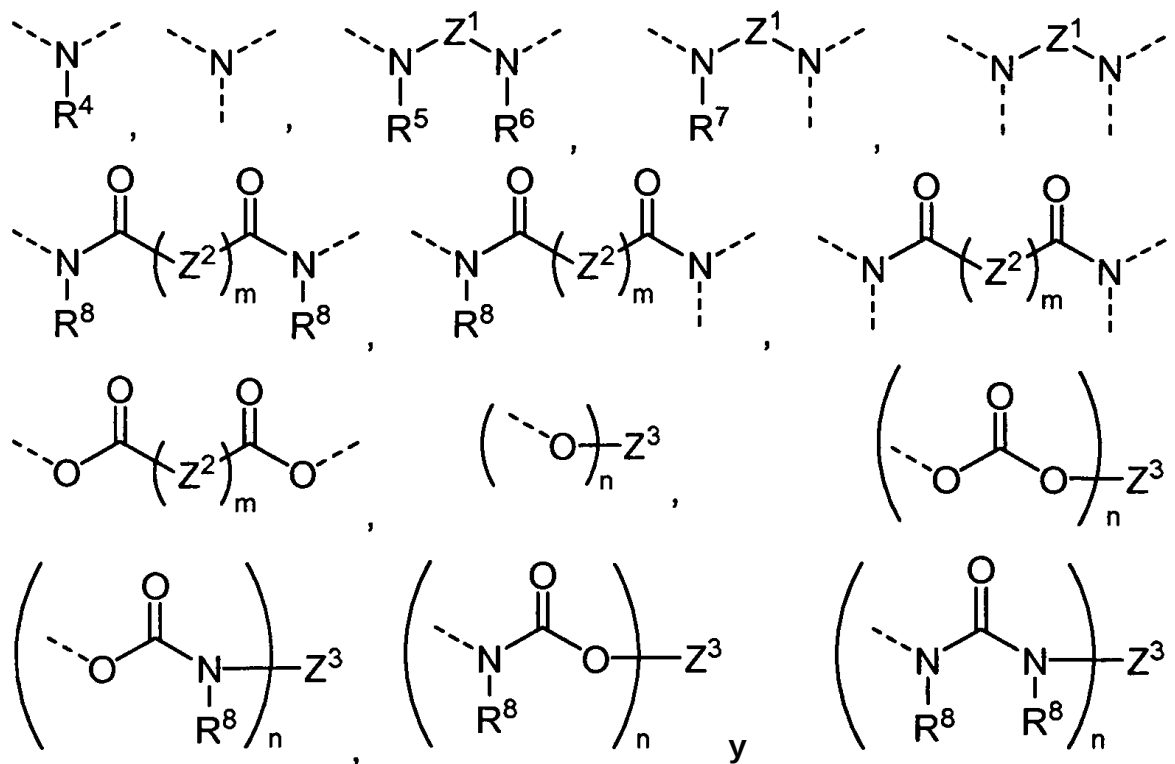
Como aldimina **A** de la fórmula (I), respectivamente aldimina **A2** de la fórmula (III) se prefieren particularmente las aldiminas **A3** de la fórmula (III a),



en donde

- 15 R^3 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo, arilalquilo o alcoxycarbonilo con 1 a 12 átomos de carbono;

Y^3 representa un radical n-valente, el cual se selecciona del grupo constituido por



en donde

m representa 0 ó 1;

5 Z^1 representa, o bien un grupo carbonilo o un radical alquileo con 2 a 15 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente al menos un grupo éter;

Z^2 representa un radical hidrocarburo divalente con 1 a 15 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente al menos un grupo éter, carbonilo o carboxilo;

Z^3 representa un radical hidrocarburo n-valente con 2 a 15 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente al menos un grupo éter o carbonilo;

10 R^4 representa un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 20 átomos de carbono;

R^5 y R^6 representan, o bien independientemente entre sí, en cada caso un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono,

o, para el caso en que Z^1 represente un grupo carbonilo, representan independientemente entre si, en cada caso un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono;

15 o representan juntos un radical alquileo con 2 a 20 átomos de carbono, el cual junto con N-Z'-N forma un anillo con 5 a 12 miembros y el cual presenta eventualmente al menos un grupo éter:

R^7 representa, o bien un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 15 átomos de carbono;

o para el caso en que Z^1 represente un grupo carbonilo, representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 15 átomos de carbono;

20 y R^8 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 8 átomos de carbono; y

n, X, E, R^1 y R^2 presentan los significados ya citados.

Las líneas a trazos en las fórmulas representan en este documento en cada caso el enlace entre un sustituyente y el correspondiente radical molecular.

R^1 y R^2 representan preferentemente, en cada caso, un radical metilo.

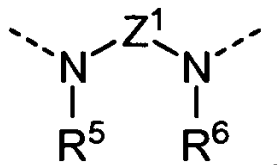
R^3 representa preferentemente un átomo de hidrógeno.

R^4 representa preferentemente un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 6 a 20 átomos de carbono;

Preferentemente, R^5 y R^6 forman junto con N-Z'-N un radical piperazina o un radical imidazolidin-2-ona o un radical hexahidropirimidin-2-ona, el cual eventualmente está sustituido.

- 5 Para el caso en que Z' represente carbonilo, R^5 y R^6 siguen representando preferentemente un radical metilo o un átomo de hidrógeno o un radical R^{13} de la fórmula (IX),

Y^3 representa preferentemente el radical



En el caso de las aldiminas **A** de la fórmula (I) se trata de sustancias de escaso olor o exentas de olor.

- 10 En el caso de las aldiminas **A2** de la fórmula (III), respectivamente de las aldiminas **A3** de la fórmula (III a) se trata de sustancias exentas de olor.

Por sustancia "de escaso olor" se entiende una sustancia cuyo olor solo se puede apreciar, es decir oler, en pequeña medida por individuos humanos, es decir que no presenta un olor intenso tal como, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, isobutilaldehído o disolventes tales como acetona, metiletilcetona o metilisobutilcetona, y no siendo apreciado este escaso olor por la mayoría de los individuos humanos como desagradable o rechazable.

- 15 Por sustancia "exenta de olor" se entiende una sustancia que no se puede oler por la mayoría de los individuos humanos, es decir que no presenta ningún olor apreciable.

Una aldimina **A** de la fórmula (I) se puede obtener por la reacción de al menos una amina **B** de la fórmula (IV) con al menos un polialdehído **ALD** de la fórmula (V).



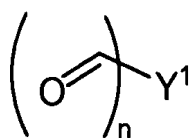
- 20 En este caso, n, X, E e Y presentan los significados ya citados

- 25 La reacción entre la amina **B** de la fórmula (IV) y el polialdehído **ALD** de la fórmula (V) tiene lugar en una reacción de condensación bajo la separación de agua. Tales reacciones de condensación son bien conocidas y se describen, por ejemplo en Houben Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol. XI/2, página 73 y sigs. Los grupos aldehído del polialdehído se emplean en este caso de forma estequiométrica o en exceso estequiométrico con relación a los grupos amino primarios de la amina **B**. Habitualmente, tales reacciones de condensación se llevan a cabo en presencia de un disolvente, mediante el cual el agua que se origina en la reacción se separa azeotrópicamente. Para la preparación de una aldimina **A** de la fórmula (I) se prefiere sin embargo un procedimiento de preparación sin la utilización de disolventes, separándose directamente de la mezcla de reacción el agua formada en la condensación mediante la aplicación de vacío. Por la preparación exenta de disolvente sobra una separación por destilación del disolvente después de realizada la preparación, lo cual simplifica el proceso de preparación. Además, así la aldimina está exenta de residuos del disolvente, los cuales podrían provocar un olor molesto.

- 30 Como amina **B** de la fórmula (IV) son adecuados los compuestos que presentan tanto un grupo amino primario como también un grupo reactivo en forma de un grupo hidroxilo, mercapto o amino secundario. Especialmente adecuados como amina **B** son los siguientes:

- hidroxiaminas tales como especialmente 2-aminoetanol, 2-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 4-amino-2-butanol, 2-amino-2-metilpropanol, 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 7-amino-1-heptanol, 8-amino-1-octanol, 10-amino-1-decanol, 12-amino-1-dodecanol, 4-(2-aminoetil)-2-

- 5 hidroxietilbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol; derivados de glicoles que portan un grupo amino primario tales como dietilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol, y oligómeros y polímeros superiores de estos glicoles, especialmente 2-(2-aminoetoxi)-etanol, 2-(2-(2-aminoetoxi)etoxi)etanol, α -(2-hidroxi-metiletil)- ω -(2-aminometiletoxi)-poli(oxi(metil-1,2-etanodiilo)); derivados de alcoholes trivalentes o de mayor valencia polialcoxilados que portan un grupo hidroxilo y un grupo amino primario; productos de la cianoetilación simple y subsiguiente hidrogenación de glicoles, especialmente 3-(2-hidroxi-etoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-propilamina y 3-(6-hidroxi-hexiloxi)-propilamina;
- mercaptoaminas alifáticas tales como especialmente 2-aminoetanotiol (cisteamina), 3-aminopropanotiol, 4-amino-1-butanotiol, 6-amino-1-hexanotiol, 8-amino-1-octanotiol, 10-amino-1-decanotiol y 12-amino-1-dodecanotiol;
- 10 - compuestos con respectivamente un grupo amino alifático primario y uno secundario, tal como especialmente N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-butil-1,2-etanodiamina, N-hexil-1,2-etanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, 4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, N-(2-aminoetil)piperazina, diaminas de la cianoetilación o cianobutilación y subsiguiente hidrogenación de monoaminas primarias tales como especialmente N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-hexil-1,3-propanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,3-propanodiamina, N-dodecil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 3-metilamino-1-pentilamina, 3-etilamino-1-pentilamina, 3-butilmino-1-pentilamina, 3-hexilamino-1-pentilamina, 3-(2-etilhexil)amino-1-pentilamina, 3-dodecilamino-1-pentilamina, 3-ciclohexilamino-1-pentilamina, y diaminas grasas tales como N-cocoalquil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-sojaalquil-1,3-propanodiamina, N-seboalquil-1,3-propanodiamina y N-(alquilC₁₆₋₂₂)-1,3-propanodiamina como los que se pueden obtener bajo la marca comercial Duomeen® de Akzo Nobel; así como los productos procedentes de la adición tipo Michael de diaminas alifáticas primarias con acrilonitrilo, diésteres del ácido maleico o fumárico, diésteres del ácido citracónico, ésteres de ácidos acrílicos y metacrílicos, amidas de ácidos acrílicos y metacrílicos y diésteres del ácido itacónico, los cuales se hicieron reaccionar en la relación molar 1:1.
- 20
- 25 Preferidas como hidroxi- o mercapto-aminas son aquellas en las que el grupo amino primario del grupo hidroxilo o mercapto están separados por una cadena de al menos 5 átomos o por un anillo, especialmente 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, y homólogos superiores de ellos, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxietilbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina y homólogos superiores de ellos, 3-(2-hidroxi-etoxi)propilamina, 3-(2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi)-propilamina y 3-(6-hidroxi-hexiloxi)-propilamina.
- 30 La amina **B** se elige preferentemente del grupo constituido por 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol u homólogos superiores de ellos, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxietilbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina u homólogos superiores de ellos, 3-(2-hidroxi-etoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-propilamina, 3-(6-hidroxi-hexiloxi)-propilamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,3-propanodiamina, N-dodecil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, N-cocoalquil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-sojaalquil-1,3-propanodiamina, N-seboalquil-1,3-propanodiamina y N-(alquilC₁₆₋₂₂)-1,3-propanodiamina.
- 35 Como amina **B** se prefieren particularmente 5-amino-1-pentanol y 2-(2-aminoetoxi)-etanol. Mayormente preferido es 2-(2-aminoetoxi)-etanol.
- 40 En una forma de ejecución, como polialdehído **ALD** de la fórmula (V) son adecuados los polialdehídos alifáticos o cicloalifáticos tales como especialmente aldehído subérico, aldehído azelaico, aldehído sebáico, 1,12-dialdehído dodecanoico, aldehído hexahidroftálico, aldehído hexahidroisofthálico, aldehído hexahidrotereftálico, octahidro-4,7-metano-1H-indenodicarbaldehído, 3,6,9-trioxaundecan-1,11-dial y sus homólogos superiores.
- Como polialdehído **ALD** de la fórmula (V) son particularmente adecuados los polialdehídos aromáticos **ALD1** de la fórmula (VI).



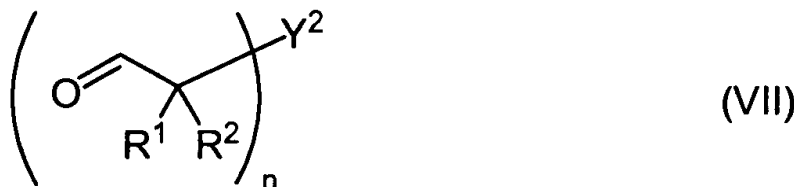
(VI)

En este caso, n e Y¹ presentan los significados ya citados.

Polialdehídos **ALD1** adecuados son especialmente los dialdehídos aromáticos tales como, especialmente, aldehído ftálico, aldehído isofthálico, aldehído tereftálico, 9,10-dicarbaldehído antracénico, así como 2,3-dicarboxaldehído naftalénico y sus isómeros

Partiendo de polialdehídos **ALD1** se pueden obtener las aldminas preferidas **A1** de la fórmula (II).

Como polialdehídos **ALD** de la fórmula (V) particularmente adecuados son, además, los polialdehídos **ALD2** de la fórmula (VII).

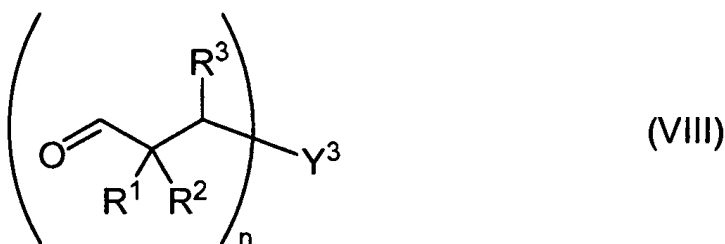


5 En este caso, n , R^1 , R^2 e Y^2 presentan los significados ya citados.

Partiendo de polialdehídos **ALD2** se pueden obtener especialmente las aldminas preferidas **A2** de la fórmula (III).

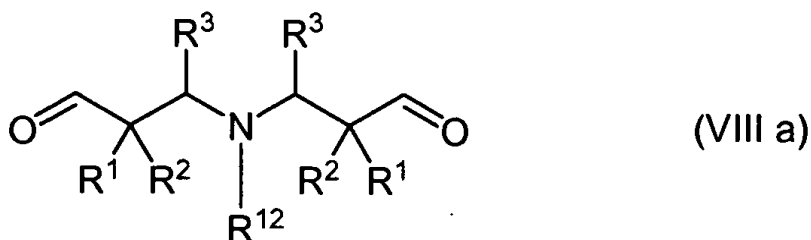
Como polialdehídos **ALD2** de la fórmula (VII) adecuados son, por ejemplo, 2,2,6,6-tetrametilheptan-1,7-dial, 2,2,7,7-tetrametiloctan-1,8-dial, así como 1,3- y 1,4-bis-(4,4-dimetil- 5-oxo-2-pentil)-benceno.

10 Como polialdehídos **ALD2** de la fórmula (VII) particularmente adecuados son los polialdehídos **ALD3** de la fórmula (VIII).

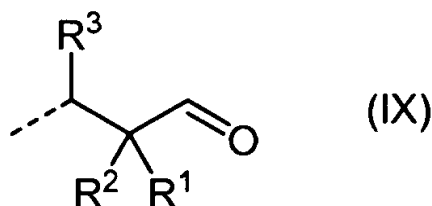


En este caso, n , R^1 , R^2 , R^3 e Y^3 presentan los significados ya citados.

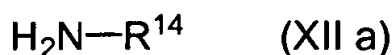
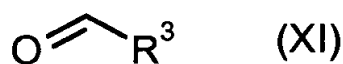
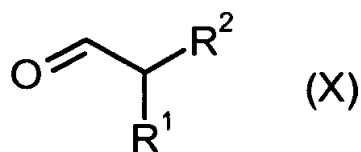
En una forma de ejecución, adecuado como polialdehído **ALD3** de la fórmula (VIII) es un polialdehído **ALD3a** de la fórmula (VIII a).



15 En este caso, R^{12} representa o bien R^4 o un radical R^{13} de la fórmula (IX), y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 presentan los significados ya citados.



20 Un polialdehído **ALD3a** de la fórmula (VIII a) se puede obtener especialmente como producto de una reacción de Mannich o de una α -aminoalquilación análoga a la reacción de Mannich, tal como se conoce de la bibliografía del ramo; por ello se puede designar también como base de Mannich. Un aldehído **Y1** de la fórmula (X), un aldehído **Y2** de la fórmula (XI) y un compuesto **C1** de la fórmula (XII a) se hacen reaccionar en este caso, bajo separación de agua, para dar un polialdehído **ALD3a** de la fórmula (VIII a).



En este caso, R^{14} representa o bien un átomo de hidrógeno o R^4 , y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 presentan los significados ya citados.

Esta reacción se puede realizar o bien con los reactivos libres **Y1**, **Y2** y **C1** conforme a las fórmulas (X), (XI) y (XII a), o los reactivos se pueden emplear en forma total o parcialmente derivatizada. En una forma de ejecución preferida, la reacción se realiza con todos los reactivos en forma libre como reacción en un solo recipiente, y el polialdehído **ALD3a** se purifica por destilación una vez realizada la reacción. Preferentemente, en este caso no se utilizan disolventes orgánicos.

Como aldehídos **Y1** de la fórmula (X) son especialmente adecuados los siguientes aldehídos: aldehído isobutírico, aldehído 2-metilbutírico, aldehído 2-etilbutírico, aldehído 2-metilvalérico, aldehído 2-etilcaprónico, aldehído ciclopentanocarboxílico, aldehído ciclohexanocarboxílico, aldehído 1,2,3,6-tetrahidrobenzoico, aldehído 2-metil-3-fenilpropiónico, aldehído 2-fenilpropiónico y aldehído difenilacético. Preferido es el aldehído isobutírico.

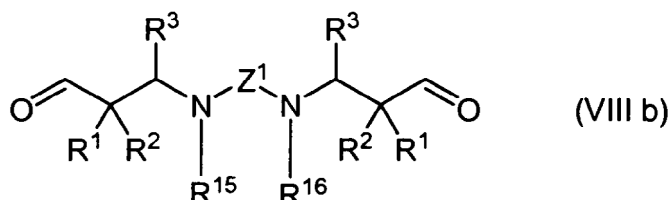
Como aldehídos **Y2** de la fórmula (XI) son especialmente adecuados los siguientes aldehídos: formaldehído, acetaldehído, aldehído propiónico, aldehído butírico, aldehído isobutírico, aldehído fenilacético, ésteres del ácido glioxílico, especialmente el éster del ácido etilglioxílico. Preferido es el formaldehído.

Como compuestos **C1** de la fórmula (XII a) son adecuados en una primera forma de ejecución las aminas alifáticas primarias, especialmente las siguientes: metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, butilamina, isobutilamina, sec-butilamina, hexilamina, ciclohexilamina, octilamina, 2-etil-1-hexilamina, becilamina, 1- ó 2-feniletilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, eicosilamina, así como las aminas grasas derivadas de mezclas naturales de ácidos grasos tales como, por ejemplo, cocoalquilamina, alquil(C_{16-22})amina, sojaalquilamina, oleilamina, y seboalquilamina, obtenibles por ejemplo bajo la marca comercial Armeen® (de Akzo Nobel) o Rofamin® (de Ecogreen Oleochemicals).

En una ulterior forma de ejecución, como compuesto **C1** de la fórmula (XII a) es adecuado amoníaco.

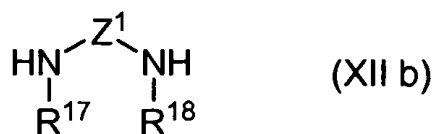
En el caso de amoníaco como compuesto **C1**, por cada mol de amoníaco reaccionan respectivamente 3 mol de los aldehídos **Y1** e **Y2**, formándose un polialdehído **ALD3a** con tres grupos aldehído, mientras que en el caso de una amina alifática primaria como compuesto **C1**, por cada mol de amina reaccionan respectivamente 2 mol de los aldehídos **Y1** e **Y2** y se forma un polialdehído **ALD3a** con dos grupos aldehído.

Como polialdehídos **ALD3** de la fórmula (VIII) son adecuados en una ulterior forma de ejecución los polialdehídos **ALD3b** de la fórmula (VIII b).



En este caso, en una forma de ejecución R^{15} representa R^5 , y R^{16} representa R^6 ; en otra forma de ejecución R^{15} representa R^7 , y R^{16} representa R^{13} ; en otra forma de ejecución R^{15} y R^{16} representan respectivamente un radical R^{13} , y Z^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^{13} presentan los significados ya citados.

Un polialdehído **ALD3b** de la fórmula (VIII b) se puede obtener especialmente de la misma manera que se describe para un polialdehído **ALD3a** de la fórmula (VIII a), empleándose sin embargo en lugar de un compuesto **C1** de la fórmula (XII a) un compuesto **C2** de la fórmula (XII b)



En este caso, en una forma de ejecución R^{17} representa R^5 , y R^{18} representa R^6 ; en otra forma de ejecución R^{17} representa R^7 , y R^{18} representa un átomo de hidrógeno; en otra forma de ejecución R^{17} y R^{18} representan respectivamente un átomo de hidrógeno; y Z^1 , R^5 , R^6 y R^7 presentan los significados ya citados.

- 5 Como compuestos **C2** son adecuados en una forma de ejecución las poliaminas con dos grupos amino secundarios tales como especialmente piperazina, 2,5- y 2,6-dimetilpiperazina, 1,7-dioxa-4,10-diazaciclododecano, N,N'-dibutiletildiamina, N,N'-di-terc-butil-etilendiamina, N,N'-dietil-1,6-hexanodiamina, 1-(1-metiletíl-amino)-3-(1-etilmetilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexano (Jefflink® 754 de Huntsman), N4-ciclohexil-2-metil-N2-(2-metilpropil)-2,4-pentanodiamina, N,N'-dialquil-1,3-xililendiamina, bis-(4-(N-alquilamino)-ciclohexil)-metano, 4,4'-trimetilen-dipiperidina y poliéteraminas N-alquiladas, por ejemplo Jeffamine® - SD-231 (de Huntsman); así como otras ureas disustituidas, por ejemplo N,N'-dialquileureas tales como N,N'-dimetilurea, N,N'-dietilurea, N,N'-dibutilurea y especialmente ureas cíclicas tales como imidazolidin-2-ona y hexahidropirimidin-2-ona.

En esta forma de ejecución, por cada mol del compuesto **C2** se emplean respectivamente dos mol de los aldehídos **Y1** e **Y2**, de manera que se forman los polialdehídos **ALD3b** de la fórmula (VIII b) con dos grupos aldehído.

- 15 Como compuestos **C2** son adecuados en una ulterior forma de ejecución las poliaminas con un grupo amino secundario y un grupo amino primario, tales como especialmente N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-butil-1,2-etanodiamina, N-hexil-1,2-etanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, 4-aminometil-piperidina, 3(4-aminobutil)-piperidina, N-(2-aminoetil)piperazina, diaminas procedentes de la cianoetilación o cianobutilación y subsiguiente hidrogenación de monoaminas primarias tales como especialmente N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-hexil-1,3-propanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,3-propanodiamina, N-dodecil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 3-metilamino-1-pentilamina, 3-etilamino-1-pentilamina, 3-butilmino-1-pentilamina, 3-hexilamino-1-pentilamina, 3-(2-etilhexil)amino-1-pentilamina, 3-dodecilamino-1-pentilamina, 3-ciclohexilamino-1-pentilamina, y diaminas grasas tales como N-cocoalquil-1,3-propanodiamina, como se pueden obtener, por ejemplo, bajo la marca comercial Duomeen® de Akzo Nobel; así como los productos procedentes de la adición tipo Michael de diaminas alifáticas primarias con acrilonitrilo, diésteres del ácido maleico o fumárico, diésteres del ácido citracónico, ésteres de ácidos acrílicos y metacrílicos, amidas de ácidos acrílicos y metacrílicos y diésteres del ácido itacónico, los cuales se hicieron reaccionar en la relación molar 1:1. En esta forma de ejecución, por cada mol del compuesto **C2** se emplean respectivamente tres mol de los aldehídos **Y1** e **Y2**, de manera que se forman los polialdehídos **ALD3b** de la fórmula (VIII b) con tres grupos aldehído.

Como compuestos **C2** son adecuados en una ulterior forma de ejecución las ureas monosustituidas, por ejemplo N-alquileureas tales como N-metilurea, N-etilurea o N-butilurea. En esta forma de ejecución, por cada mol del compuesto **C2** se emplean dos o tres mol de los aldehídos **Y1** e **Y2**, de manera que se forman polialdehídos **ALD3b** de la fórmula (VIII b) con dos o tres grupos aldehído.

- 35 En una ulterior forma de ejecución, como compuestos **C2** son adecuadas las poliaminas con dos grupos amino primarios tales como especialmente 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 (C11-Neodiamina), 1,6-hexanodiamina, 2,5-dimetil-1,6-hexanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,7-heptanodiamina, 1,8-heptanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11- undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano (H_{12} -MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isofocondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de ellos, 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)-triciclo[5.2.1.0²⁶]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCD), 1,8-metanodiamina, 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, 1,3- y 1,4-xililendiamina,, así como diaminas alifáticas que contienen grupos éter, especialmente bis-(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,7-dioxadecan-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecan-3,10-diamina, así como polioxialquilendiaminas de cadenas cortas, las cuales representan productos de la aminación de polioxialquilen-dioles y que son adquiribles, por ejemplo, bajo el nombre Jeffamine® (de Huntsman), bajo el nombre poliéteramina (de BASF) o bajo el nombre PC-Amine® (de Nitroil); polioxialquilendiaminas especialmente adecuadas son Jeffamine® D-230, Jeffamine® - XTJ-511, Jeffamine® - XTJ-568, Poliéteramin D-230 y PC Amine® DA 250.

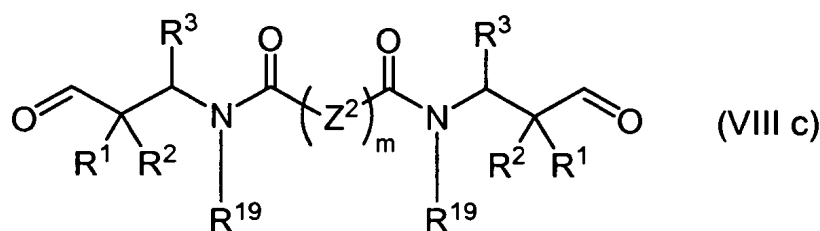
En esta forma de ejecución, por cada mol del compuesto **C2** se emplean respectivamente cuatro mol de los

aldehídos **Y1** e **Y2**, de manera que se forman polialdehídos **ALD3b** de la fórmula (VIII b) con cuatro grupos aldehído.

Como compuesto **C2** es adecuado en una ulterior forma de ejecución la urea. En esta forma de ejecución, por cada mol de urea se emplean dos o tres o cuatro mol de los aldehídos **Y1** e **Y2**, de manera que se forman los polialdehídos **ALD3b** de la fórmula (VIII b) con dos o tres o cuatro grupos aldehído.

Preferido es el compuesto **C2** de la fórmula (XII b) seleccionado del grupo constituido por piperazina, 2,5- y 2,6-dimetilpiperazina, N,N'-dimetilurea, imidazolidina-2-ona, hexahidropirimidina-2-ona y urea.

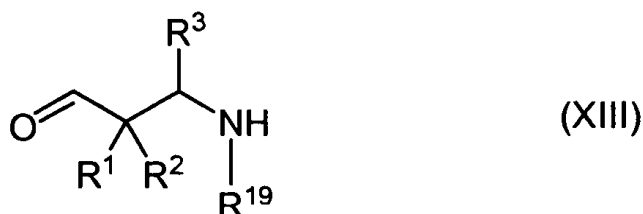
Como polialdehídos **ALD3** de la fórmula (VIII) son adecuados en una ulterior forma de ejecución los polialdehídos **ALD3c** de la fórmula (VIII c).



En este caso, los radicales R^{19} , respectivamente de forma independiente entre sí, representan o bien R^8 ó R^{13} , y m, Z^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^8 y R^{13} presentan los significados ya citados.

Un polialdehído **ALD3c** de la fórmula (VIII c) se puede obtener en una forma de ejecución de la misma manera que se describe para un polialdehído **ALD3a** de la fórmula (VIII a), empleándose sin embargo en lugar de un compuesto **C1** de la fórmula (XII a) una diamida con dos o tres o cuatro átomos de hidrógeno amídicos.

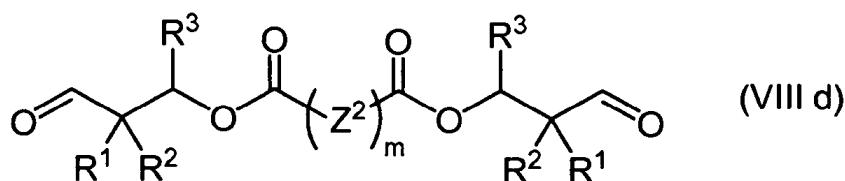
Para la preparación de un polialdehído **ALD3c** de la fórmula (VIII c) es sin embargo preferido un procedimiento de preparación a través de un producto intermedio **ZW1** de la fórmula (XIII).



En este caso, los radicales R^1 , R^2 , R^3 y R^{19} presentan los significados ya citados.

Un producto intermedio **ZW1** de la fórmula (XIII) se puede obtener de la misma manera que se describe para un polialdehído **ALD3a** de la fórmula (VIII a), teniendo lugar la reacción entre el compuesto **C1** de la fórmula (XII a) y los dos aldehídos **Y1** e **Y2** de tal manera que los átomos de hidrógeno amídicos se emplean de forma superestequiométrica frente a los grupos aldehído. A continuación, el producto intermedio **ZW1** se hace reaccionar con un ácido dicarboxílico, preferentemente en forma de un dicloruro- o diéster de un ácido dicarboxílico, o con un dianhídrido de un ácido tetracarboxílico para dar la correspondiente diamida, formándose un polialdehído **ALD3c** de la fórmula (VIII c). Ácidos dicarboxílicos adecuados son, especialmente ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido 1,12-dodecanoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidroisofthálico, ácido hexahidrotetrefthálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido 3,6,9-trioxaundecanoico y homólogos superiores de ellos, ácido ftálico, ácido isofthálico y ácido tereftálico, así como dicloruros y diésteres, especialmente metil- y etiléster de los ácidos dicarboxílicos citados. Dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos adecuados son especialmente el dianhídrido del ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, el dianhídrido del ácido 1,8,4,5-naftalenotetracarboxílico, los dianhídridos del ácido 3,4,3',4'- y 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico, los dianhídridos de los ácidos 3,4,3',4'- y 2,3,3',4'-benzofenonatetracarboxílicos, el dianhídrido del ácido oxidifthálico y la hexahidro-4,8-etano-1H,3H-benzo[1,2-c:4,5-c']difuran-1,3,5,7-tetrona.

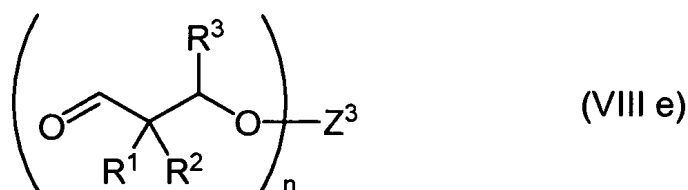
Como polialdehídos **ALD3** de la fórmula (VIII) son adecuados en una ulterior forma de ejecución los polialdehídos **ALD3d** de la fórmula (VIII d).



En este caso, m , Z^2 , R^1 , R^2 y R^3 presentan los significados ya citados.

Los polialdehídos **ALD3d** de la fórmula (VIII d) representan formalmente diésteres de 3-hidroxi-aldehídos 2,2-sustituídos y ácidos dicarboxílicos. Los 3-hidroxi-aldehídos 2,2-sustituídos representan por su parte productos de reacciones aldólicas, especialmente de reacciones aldólicas cruzadas, entre aldehídos alifáticos primarios o secundarios, especialmente formaldehído, y aldehídos alifáticos secundarios, aldehídos cicloalifáticos secundarios o aldehídos arilalifáticos secundarios tales como, por ejemplo, aldehído isobutírico, aldehído 2-metilbutírico, aldehído 2-etilbutírico, aldehído 2-metilvalérico, aldehído 2-etilcapríónico, aldehído ciclopentanocarboxílico, aldehído ciclohexanocarboxílico, aldehído 1,2,3,6-tetrahidrobenzoico, aldehído 2-metil-3-fenilpropiónico, aldehído 2-fenilpropiónico (hidratropaldehído) o aldehído difenilacético. Adecuados 3-hidroxi-aldehídos 2,2-sustituídos son especialmente 2,2-dimetil-3-hidroxi-propanal, 2-hidroxi-metil-2-metil-butanal, 2-hidroxi-metil-2-etil-butanal, 2-hidroxi-metil-2-metil-pentanal, 2-hidroxi-metil-2-etil-hexanal, 1-hidroxi-metil-ciclopentanocarboxaldehído, 1-hidroxi-metil-ciclohexanocarboxaldehído, 1-hidroxi-metil-ciclohex-3-encarboxaldehído, 2-hidroxi-metil-2-metil-3-fenil-propanal, 3-hidroxi-2-metil-2-fenil-propanal y 3-hidroxi-2,2-difenil-propanal. Ácidos dicarboxílicos adecuados han sido descritos ya en los polialdehídos **ALD3c**. La preparación de polialdehídos **ALD3d** puede tener lugar especialmente por esterificación directa de los citados hidroxi-aldehídos con los citados ácidos dicarboxílicos.

Como polialdehídos **ALD3** de la fórmula (VIII) son adecuados en una ulterior forma de ejecución los polialdehídos **ALD3e** de la fórmula (VIII e).

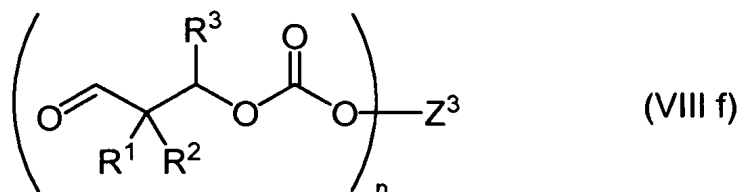


En este caso, n , Z^3 , R^1 , R^2 y R^3 presentan los significados ya citados.

Los polialdehídos **ALD3e** de la fórmula (VIII e) representan formalmente éteres de 3-hidroxi-aldehídos 2,2-disustituídos y alcoholes bi- y poli-valentes o fenoles. Adecuados 3-hidroxi-aldehídos 2,2-disustituídos fueron ya descritos en los polialdehídos **ALD3d**.

Adecuados alcoholes bi- y poli-valentes o fenoles son, por ejemplo, 1,3-propilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,2-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, productos de bajo peso molecular de la alcoxilación de los alcoholes bi- y polivalentes anteriormente citados, resorcina, bisfenol A, bisfenol F, bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-metano, 4,4'-dihidroxidifenilo (DOD), 4,4'-dihidroxibenzofenona, 1,5-dihidroxi-naftalina y bis-(4-hidroxifenil)-éter. La preparación de polialdehídos **ALD3e** puede tener lugar, por ejemplo, por eterificación cruzada entre los citados hidroxi-aldehídos y los alcoholes bi- y poli-valentes o fenoles, citados. Una vía ulterior para la preparación de polialdehídos **ALD3e**, descrito por ejemplo en el documento US 3,676,500, conduce a través de la apertura del anillo de adecuados meta-dioxanos, inducida térmicamente.

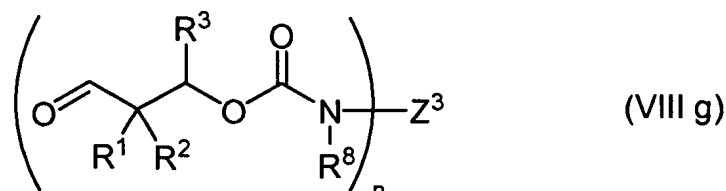
Como polialdehídos **ALD3** de la fórmula (VIII) son adecuados en una ulterior forma de ejecución los polialdehídos **ALD3f** de la fórmula (VIII f).



En este caso, n , Z^3 , R^1 , R^2 y R^3 presentan los significados ya citados.

Los polialdehídos **ALD3f** de la fórmula (VIII f) representan formalmente dicarbonatos de 3-hidroxialdehídos 2,2-disustituídos y alcoholes bi- y poli-valentes o fenoles. Adecuados 3-hidroxialdehídos 2,2-disustituídos fueron ya descritos en los polialdehídos **ALD3d** y adecuados alcoholes bi- y poli-valentes o fenoles, en los polialdehídos **ALD3e**. La preparación de polialdehídos **ALD3f** puede tener lugar, por ejemplo, por reacción de los citados hidroxialdehídos con ésteres del ácido clorofórmico de los citados alcoholes bi- y poli-valentes o fenoles tales como, por ejemplo, etilenbis-cloroformiato o 1,6-hexilenbis-cloroformiato.

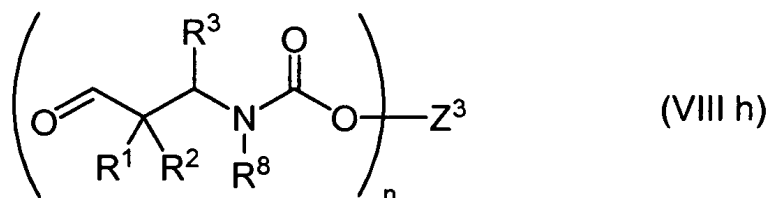
Como polialdehídos **ALD3** de la fórmula (VIII) son adecuados en una ulterior forma de ejecución los polialdehídos **ALD3g** de la fórmula (VIII g).



En este caso, n , Z^3 , R^1 , R^2 , R^3 y R^8 presentan los significados ya citados.

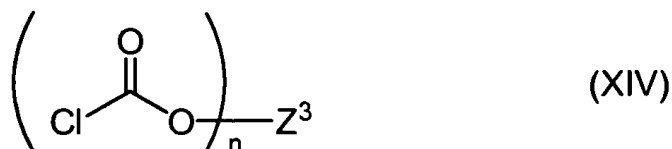
Los polialdehídos **ALD3g** de la fórmula (VIII g) representan formalmente diuretados de 3-hidroxialdehídos 2,2-disustituídos y diaminas. La preparación de polialdehídos **ALD3g** puede tener lugar especialmente por reacción de los 3-hidroxialdehídos 2,2-disustituídos, ya descritos en el caso de los polianhídridos **ALD3d**, con poliisocianatos, eventualmente seguido de una etapa de alquilación. Poliisocianatos adecuados para esta reacción son especialmente los poliisocianatos descritos más atrás en este documento como poliisocianatos **PI**.

Como polialdehídos **ALD3** de la fórmula (VIII) son adecuados en una ulterior forma de ejecución los polialdehídos **ALD3h** de la fórmula (VIII h).



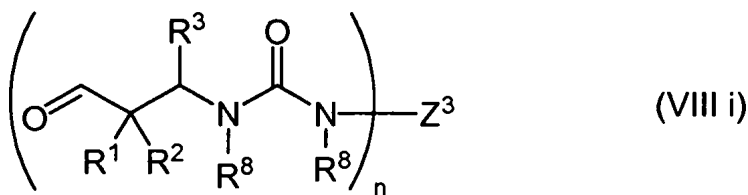
En este caso, n , Z^3 , R^1 , R^2 , R^3 y R^8 presentan los significados ya citados.

Los polialdehídos **ALD3h** de la fórmula (VIII h) se pueden obtener especialmente por reacción de los productos intermedios **ZW1** de la fórmula (XIII), ya descritos, en la cual R^{19} representa R^8 , con dicarbonatos como los que ya se mencionaron para la preparación de un polialdehído **ALD3f** de la fórmula (VIII f), o preferentemente a partir de la reacción de estos dicarbonatos con dicloruros, como se representan en la fórmula (XIV) tales como, por ejemplo, etilenbis-cloroformiato o 1,6-hexilenbis-cloroformiato.



En este caso, n y Z^3 presentan los significados ya citados.

Como polialdehídos **ALD3** de la fórmula (VIII) son adecuados en una ulterior forma de ejecución los polialdehídos **ALD3i** de la fórmula (VIII i).



En este caso, n , Z^3 , R^1 , R^2 , R^3 y R^8 presentan los significados ya citados.

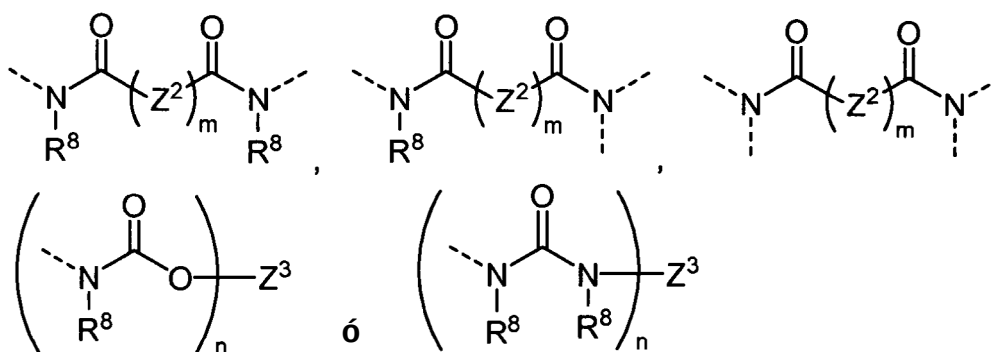
5 Los polialdehídos **ALD3i** de la fórmula (VIII i) se pueden obtener especialmente por reacción de los productos intermedios **ZW1** de la fórmula (XIII), ya descritos, en la cual R¹⁹ representa R⁸, con poliisocianatos seguido eventualmente por una etapa de alquilación. Poliisocianatos adecuados para esta reacción son los poliisocianatos descritos más atrás en este documento como poliisocianatos **PI**.

10 Como polialdehídos **ALD** de la fórmula (V) son preferidos los polialdehídos **ALD1** de la fórmula (VI) y **ALD2** de la fórmula (VII). Particularmente preferidos son los polialdehídos **ALD3** de la fórmula (VIII), de ellos especialmente preferidos son los polialdehídos **ALD3b** de la fórmula (VIII b).

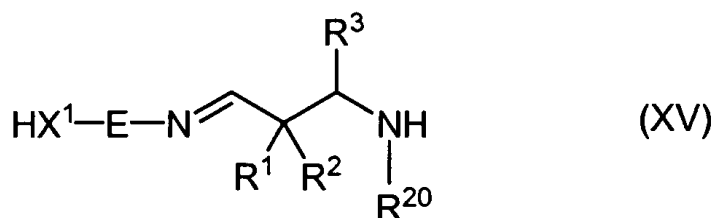
Los polialdehídos **ALD1** y los polialdehídos **ALD2** no presentan ningún átomo de hidrógeno en posición α con respecto al átomo de C del carbonilo. Por ello, sus grupos aldehído no se pueden tautomerizar a grupos enol y, por consiguiente, frente a los grupos isocianato no son reactivos.

Los polialdehídos **ALD2** están exentos de olor.

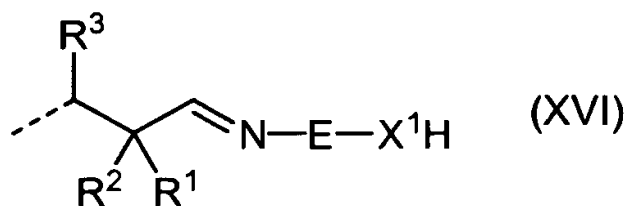
15 Un método de preparación alternativo para aldiminas **A3** de la fórmula (III a), en la cual X representa O ó S, e Y^3 representa uno de los radicales



transcurre a través de un producto intermedio **ZW2** de la fórmula (XV).



20 En este caso, X^1 representa O ó S, R^{20} representa R^8 o un radical R^{21} de la fórmula (XVI); y E, R^1 , R^2 , R^3 y R^8 presentan los significados ya citados.



El producto intermedio **ZW2**, en lugar del producto intermedio **ZW1**, se hace reaccionar directamente en este caso, o bien con al menos un ácido dicarboxílico, preferentemente en forma de un dicloruro o diéster de ácido dicarboxílico, o con al menos un dianhídrido de ácido tetracarboxílico, o con al menos con un dicloruro de un dicarbonato de la fórmula (XIV), o con al menos un poliisocianato, para dar la correspondiente aldimina **A3**.

El producto intermedio **ZW2** se puede obtener especialmente por la reacción de un correspondiente producto intermedio **ZW1**, en el cual X representa O ó S, con al menos una amina **B** de la fórmula (IV), empleándose la amina **B** de forma estequiométrica en relación con los grupos aldehído del producto intermedio **ZW1**.

Las aldiminas **A** de la fórmula (I) son, tal como se ha mencionado, sustancias de escaso olor o especialmente de ningún olor. Presentan n grupos HX en forma de grupos hidroxilo, amino secundario o mercapto. Además, presentan n grupos aldimino. Bajo condiciones adecuadas son estables al almacenamiento. Con entrada de humedad, sus grupos aldimino, a través de etapas intermedias, se pueden hidrolizar formalmente a grupos amino, liberándose los correspondientes polialdehídos **ALD** de la fórmula (V), utilizados para la preparación de las aldiminas. Puesto que esta reacción de hidrólisis es reversible y el equilibrio químico se sitúa claramente en el lado de la aldimina, hay que partir del hecho de que en ausencia de compuestos reactivos frente a aminas, especialmente isocianatos, solo se hidroliza total o parcialmente una parte de los grupos aldimino. Los polialdehídos **ALD** de la fórmula (V) liberados en la hidrólisis de las aldiminas **A** son por su parte de escaso o de ningún olor, condicionado por su peso molecular relativamente elevado y su estructura química.

Las aldiminas **A1** de la fórmula (II) y **A2** de la fórmula (III), preferidas, presentan grupos aldimino, los cuales no se pueden tautomerizar a grupos enamino. Para una utilización junto con grupos isocianato, tales grupos aldimino representan grupos amino particularmente bien protegidos.

En las aldiminas **A2** de la fórmula (III) particularmente preferidas, se trata de nuevos compuestos con propiedades ventajosas. En su hidrólisis se liberan polialdehídos **A2** de la fórmula (VII), los cuales poseen escaso o ningún olor y en virtud de su escasa volatilidad permanecen en gran medida en la composición endurecida. Las aldiminas **A3** de la fórmula (III a), mayormente preferidas, liberan en su hidrólisis polialdehídos **ALD3** de la fórmula (VIII). Estas presentan junto a grupos aldehído, grupos funcionales adicionales, los cuales son capaces de formar enlaces de tipo puentes de hidrógeno.

Puesto que los polialdehídos **ALD** presentan dos a cuatro grupos aldehído, tienen a pesar de su tamaño un peso equivalente de aldehído relativamente bajo. Por ello, la cantidad absoluta de polialdehído **ALD** liberado en la composición endurecida permanece relativamente bajo en % en peso. En combinación con la viscosidad relativamente elevada, respectivamente, con el estado de agregación sólido de muchos de los polialdehídos **ALD**, ello conduce a que los polialdehídos **ALD** no ejercen efecto plastificante alguno sobre la composición o sólo en escasa medida.

La composición contiene, además, al menos un poliisocianato **P**.

Como poliisocianato **P** es adecuado en una forma de ejecución ulterior un poliisocianato **PI** en forma de un di- o triisocianato monómero o de un oligómero de un diisocianato monómero, o de un derivado de un diisocianato monómero.

Adecuados como di- o tri-isocianatos monómeros son por ejemplo los siguientes: 1,4-tetrametilendiisocianato, 2-metilpentametilen-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, lisin- y lisinéster-diisocianato, ciclohexan-1,3- y 1,4-diisocianato, 1-metil-2,4- y -2,6-diisocianatociclohexano y mezclas arbitrarias de estos isómeros (HTDI o H₆TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isofocondiisocianato 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-(isocianato-metil)-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)-naftalina, isocianatos dímeros y trímeros de ácidos grasos tales como 3,6-bis-(9-isocianatononil)-4,5-di-(1-heptenil)-ciclohexeno (dimetilidiisocianato), α, α', α', α'', α''-hexametil-1,3,5-mesitilentiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilen-diisocianato y mezclas arbitrarias de estos isómeros (TDI), 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y mezclas arbitrarias de estos isómeros (TMI), mezclas de MDI y

homólogos de MDI (MDI polímero o PMDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftalin-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenil (TODI), dianisidindiisocianato (DADI), 1,3,5-tris-(isocianatometil)-benceno, tris-(4-isocianatofenil)-metano y tris-(4-isocianatofenil)-tiofosfato.

5 Particularmente adecuados como poliisocianatos **PI** son los oligómeros o derivados de diisocianatos monómeros, especialmente de HDI, IPDI, TDI y MDI. Tipos obtenibles comercialmente son especialmente HDI-biuretes, por ejemplo como Desmodur® N 100 y N 3200 (de Bayer); Tolonatos® HDB y HDB-LV (de Rhodia) y Duranatos® 24A-100 (de Asahi Kasei); HDI-isocianuratos, por ejemplo como Desmodur® N 3300, N 3600 y N 3790 (todos de Bayer), Tolonatos® HDT, HDT-LV y HDT-LV2 (de Rhodia), Duranatos® TPA-100 y THA-100 (de Asahi Kasei) y Coronatos® HX (de Nippon Polyurethane); HDI-Uretdione, por ejemplo como Desmodur® N 3400 (de Bayer); HDI-
10 iminooxadiazindionas, por ejemplo como Desmodur® XP 2410 (de Bayer); HDI-alofanatos, por ejemplo como Desmodur® VP LS 2102 (de Bayer); IPDI-isocianuratos, por ejemplo en 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 en base a TDI/HDI, por ejemplo como Desmodur® HL (de Bayer). Particularmente adecuados son, además, formas líquidas a la temperatura ambiente de MDI (denominados "MDI modificado"), las cuales representan mezclas de MDI con derivados de MDI, como por ejemplo MDI-carbodiimidas, respectivamente MDI-uretoniminas o MDI-uretanos, conocidos por ejemplo bajo las marcas comerciales como Desmodur® CD, Desmodur® PF, Desmodur® PC (todos de Bayer); así como mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polímero o PMDI), obtenibles bajo marcas comerciales tales como Desmodur® VL, Desmodur® VL50, Desmodur® VL R10, Desmodur® VL R20 y Desmodur® Desmodur® VKS 20F (todos de Bayer), Isonatos® M 309, Voranatos® M 229 y Voranatos® M 580 (todos de Dow) o Lupranato® M 10R (de BASF).

Habitualmente, los poliisocianatos **PI** oligómeros anteriormente citados representan en la práctica mezclas de sustancias con diferentes grados de oligomerización y/o diferentes estructuras químicas. Preferentemente, presentan una funcionalidad NCO media de 2,1 a 4,0 y contienen especialmente grupos isocianurato, iminooxadiazindiona, uretdiona, uretanodiona, biuret, alofanato, carbodiimida, uretonimina u oxadiazintriona. Preferentemente, estos
25 oligómeros presentan un bajo contenido en diisocianatos monómeros.

Como poliisocianato **PI** son preferidas las formas líquidas a la temperatura ambiente de MDI, así como los oligómeros de HDI, IPDI y TDI, especialmente los isocianuratos.

Como poliisocianato **PI** es adecuado en una ulterior forma de ejecución un polímero de poliuretano **PUB** que presenta grupos isocianato.

30 Un polímero de poliuretano **PUB** adecuado, que presenta grupos isocianato, se puede obtener por reacción de al menos un poliol con al menos un poliisocianato.

Como polioles para la preparación de un polímero de poliuretano **PUB** se pueden emplear, por ejemplo, los siguientes polioles habituales comercialmente o mezclas de ellos:

35 - polioxialquilenpolioles, también llamados poliéterpolioles u oligoeteroles, los cuales son productos de polimerización de óxido de etileno 1,2-propilénóxido, 1,2- ó 2,3-butilénóxido, oxetano, tetrahidrofurano o mezclas de ellos, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula de inicio con dos o más átomos de hidrógenos activos, tales como, por ejemplo, agua, amoniaco o compuestos con varios grupos OH ó NH como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles, octanodioles, nonanodioles, decanodioles, undecanodioles, isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los compuestos anteriormente citados. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpolioles, que presenten un bajo grado de insaturación (medido según ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalente de insaturación por gramo de poliol (mEq/g), preparados por ejemplo con ayuda de los denominados catalizadores complejos de "Double Metal Cyanide" (catalizadores DMC), como también
40 polioxialquilenpolioles con un mayor grado de insaturación, preparados por ejemplo con ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos alcalinos.

Particularmente adecuados son polioxialquilenpolioles o polioxialquilenpolioles, especialmente polioxietilen- y polioxipropilendi- y -trioles.

50 Especialmente adecuados son polioxialquilenpolioles y -trioles con un grado de insaturación inferior a 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1.000 – 30.000 g/mol, así como polioxipropilendi- y -trioles con un peso molecular de 400 – 8.000 g/mol.

Igualmente adecuados son particularmente los denominados polioxipropilenpolioles terminados en óxido de etileno ("EO-endcapped" ethylene oxide-endcapped"). Estos últimos son especialmente polioxipropilenpolioxietilenpolioles, que se obtienen, por ejemplo, porque polioxipropilenpolioles puros, especialmente polioxipropilendi- y -trioles,

después de finalizar la reacción de polipropoxilación se siguen alcoxilando con óxido de etileno y, por ello, presentan grupos hidroxilo primarios.

- Poliéterpolioles injertados con estireno-acrilonitrilo o con acrilonitrilo-metilmecacrilato.

- 5 - Poliéterpolioles, denominados también oligoesteres, preparados según procedimientos conocidos, especialmente por la policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o por la policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes bi- o polivalentes.

10 Especialmente adecuados como poliéterpolioles son aquellos que se preparan a partir de alcoholes bi- a tri- valentes, especialmente divalentes tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,12-hidroxiestearilalcohol, 1,4-ciclohexanodimetanol, diol de ácido graso dímero (Dimerdiol), neopentilglicoléster del ácido hidroxipivalínico, glicerina, 1,1,1,-trimetilolpropano o mezclas de los alcoholes anteriormente citados, con ácidos di- o tri-carboxílicos orgánicos, especialmente ácidos dicarboxílicos, o sus anhídridos o ésteres, tales como por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido 15 fumárico, ácido graso dímero, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido dimetilteftálico, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido de ácido trimelítico, o mezclas de los ácidos anteriormente citados, así como poliéterpolioles de lactonas tales como, por ejemplo, de ϵ -caprolactona e iniciadores, como los alcoholes bi- o tri-valentes anteriormente citados.

Poliéterpolioles particularmente adecuados son los poliésterdioles.

- 20 - Policarbonatopolioles, como los que son accesibles por reacción, por ejemplo, de los alcoholes anteriormente citados - empleados para la construcción de los poliéterpolioles - con dialquilcarbonatos, diarilcarbonatos o fosgeno.

25 - Copolímeros de bloque que porten al menos dos grupos hidroxilo, los cuales presentan al menos dos bloques diferentes con estructura de poliéter, poliéster y/o policarbonato del tipo anteriormente descrito, especialmente poliéterpoliéterpolioles.

- Polioles de poliacrilato y de polimetacrilato.

30 - Grasas y aceites polihidroxifuncionales, por ejemplo grasas y aceites naturales, especialmente aceite de ricino; o polioles - denominados oleoquímicos - obtenidos por modificación química de grasas y aceites naturales, por ejemplo los epoxipoliésteres o, respectivamente, epoxipoliéteres, obtenidos por epoxidación de aceites insaturados y subsiguiente apertura de anillo con ácidos carboxílicos o, respectivamente, alcoholes, o polioles obtenidos por hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados; o polioles obtenidos a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación tales como alcoholisis u ozonolisis y subsiguiente unión química, por ejemplo por transesterificación o dimerización, de los productos de degradación o de sus derivados, así obtenidos. Adecuados productos de degradación de grasas y aceites naturales son especialmente ácidos grasos y 35 alcoholes grasos, así como ésteres de ácidos grasos, especialmente los ésteres metílicos (FAME), los cuales por hidroformilación e hidrogenación se pueden derivatizar a ésteres de hidroxiácidos grasos.

40 - Polioles de polihidrocarburos, denominados también oligohidrocarbonoles, tales como, por ejemplo, poliolefinas polihidroxifuncionales, poliisobutileno, poliisopreno; copolímeros polihidroxifuncionales de etileno-propileno, etileno-butileno o de etileno-propileno-dieno, como se preparan, por ejemplo, por la sociedad Kraton Polymers; polímeros de dienos polihidroxifuncionales, especialmente de 1,3-butadieno, los cuales se pueden preparar también especialmente por polimerización aniónica; copolímeros de dienos polihidroxifuncionales tales como 1,3-butadieno o mezclas de dienos y monómeros de vinilo tales como estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, isobutileno e isopreno, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno polihidroxifuncionales, como se pueden obtener, por ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes y copolímeros 45 de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo (por ejemplo, adquiribles comercialmente bajo el nombre Hypro® (antes Hycar®) CTBN y CTBNX y ETBN de Nanoresins AG, Alemania, respectivamente Emerald Performance Matrics LLC); así como polímeros o copolímeros polihidroxifuncionales hidrogenados de dienos.

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

- 50 Por “peso molecular” en el caso de oligómeros o polímeros, se entiende siempre en el presente documento la media del peso molecular M_n .

Preferidos como polioles son los polioles de poliéter, de poliéster, de policarbonato y de poliacrilato, preferentemente dioles y trioles. Particularmente preferidos son los polioles de poliéter, especialmente los polioles de polioxipropileno

y de polioxipropileno-polioxietileno, así como los polioles de poliéster y polioles de poliéter-poliéster, líquidos.

Adicionalmente a estos citados polioles, en la preparación del polímero de poliuretano **PUP** se pueden utilizar conjuntamente pequeñas cantidades de alcoholes di- o poli-valentes, de bajo peso molecular, tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos, isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, azúcar-alcoholes tales como xilita, sorbita o manita, azúcares tal como sacarosa, otros alcoholes de mayor valencia, productos de bajo peso molecular procedentes de la alcoxilación de los alcoholes di- y polivalentes antes citados, así como mezclas de los alcoholes antes citados. Igualmente pueden utilizarse conjuntamente pequeñas cantidades de polioles con una funcionalidad OH media superior a 3, por ejemplo azúcar-polioles.

Como poliisocianatos para la preparación de un polímero de poliuretano **PUP** se pueden utilizar poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, especialmente diisocianatos, por ejemplo los diisocianatos monómeros que ya se mencionaron como poliisocianatos **PI** adecuados, así como oligómeros o polímeros de estos diisocianatos monómeros, así como mezclas arbitrarias de estos isocianatos. Son preferidos los diisocianatos monómeros, especialmente MDI, TDI, HDI e IPDI.

La preparación de un polímero de poliuretano **PUP** tiene lugar de manera conocida directamente a partir de los poliisocianatos y los polioles, o por procedimientos de aducción paso a paso, como los que se conocen también como reacciones para el alargamiento de cadenas.

En una forma de ejecución preferida, el polímero de poliuretano **PUP** se prepara mediante una reacción de al menos un poliisocianato y al menos un poliol, presentándose los grupos isocianato en exceso estequiométrico frente a los grupos hidroxilo. La relación entre grupos isocianato y grupos hidroxilo se sitúa ventajosamente en 1,3 a 10, especialmente 1,5 a 5.

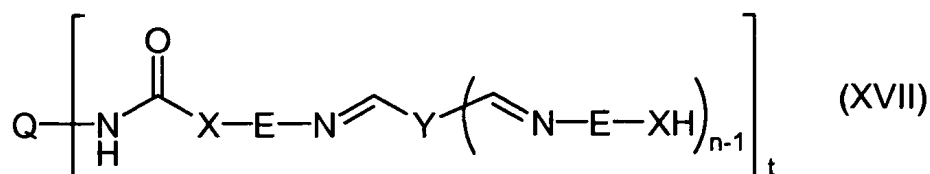
El polímero de poliuretano **PUP** presenta un peso molecular preferentemente superior a 500 g/mol, especialmente uno comprendido entre 1000 y 30.000 g/mol.

Además, el polímero de poliuretano **PUP** presenta preferentemente una funcionalidad NCO media en el intervalo de 1,8 a 3.

Finalmente, como poliisocianatos **P** son también adecuados las mezclas que contienen un polímero de poliuretano **PUP** y un poliisocianato **PI**, especialmente mezclas que por un lado contienen un polímero de poliuretano **PUP** basado en MDI y MDI monómero y/o polímero, así como por otro lado mezclas que contienen un polímero de poliuretano **PUP** basado en IPDI e IPDI monómero y/u oligómero.

Al contactar la aldimina **A** con el poliisocianato **P** reaccionan los grupos HX con los grupos isocianato, así como otros grupos reactivos frente a los grupos isocianato, eventualmente presentes, en una reacción de adición, mientras que los grupos aldimino en ausencia de agua no reaccionan con los grupos isocianato. Sin embargo, en cuanto los grupos aldimino se ponen en contacto con humedad, especialmente en forma de humedad del aire, comienzan formalmente a hidrolizarse a grupos aldehído y grupos amino primarios, después de lo cual éstos últimos reaccionan con los grupos isocianato y forman en este caso grupos urea. La reacción de los grupos isocianato con los grupos aldimino en vías de hidrólisis no tiene que transcurrir obligatoriamente a través de grupos amino primarios. Obviamente, también son posibles reacciones con etapas intermedias de la reacción de hidrólisis. Por ejemplo, cabe pensar que un grupo aldimino en vías de hidrólisis en forma de un semiaminal reacciona directamente con un grupo isocianato. Además, los grupos isocianato pueden reaccionar también directamente con la humedad formando en este caso grupos urea. Como resultado de esta reacción, en función de la estequiometría entre grupos isocianato y la suma de grupos reactivos frente a grupos isocianato, la composición se endurece, lo cual se puede designar también como reticulación, o a partir de aldimina **A** y poliisocianatos **P** se forman productos de adición de comparativamente bajo peso molecular, los cuales se pueden utilizar para reacciones ulteriores.

En el caso de que en esta reacción exista un claro exceso de grupos HX en relación con los grupos isocianato, se forman especialmente productos de adición **AV1** de la fórmula (XVII)



en donde

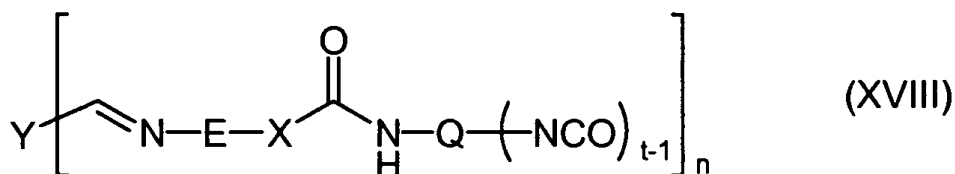
Q representa el radical de un poliisocianato **P** después de la separación de t grupos isocianato,

t representa 2 ó 3, especialmente 2, y

n, E, X e Y presentan los significados ya citados.

- 5 Los productos de adición **AV1** se pueden utilizar de la misma manera que las aldiminas **A**, especialmente como endurecedores para composiciones que presentan grupos isocianato.

En el caso de que en esta reacción exista un claro exceso de grupos isocianato en relación con los grupos HX, se forman bajo exclusión de agua especialmente productos de adición **AV2** de la fórmula (XVIII).



- 10 en donde n, t, E, Q, X e Y presentan los significados ya citados.

Los productos de adición **AV2** son con humedad sustancias endurecedoras. Se pueden utilizar especialmente como parte integrante de composiciones que endurecen con humedad.

Preferentemente, la composición descrita es de dos componentes.

- 15 Por "de dos componentes" se designa en el presente documento una composición en la que las partes integrantes de la composición se presentan en forma de dos componentes diferentes, los cuales se almacenan en envases diferentes, y los cuales en cada caso son por sí estables al almacenamiento. Sólo un poco antes o durante la aplicación de la composición se mezclan entre sí los dos componentes, después de lo cual la composición entremezclada se endurece, transcurriendo o completándose el endurecimiento en ciertas circunstancias solo por efecto de la humedad.

- 20 Preferentemente, la composición descrita es una composición **ZS** endurecible de dos componentes, que se compone de un primer componente **K1** que contiene

- a) al menos una aldimina **A** de la fórmula (I), tal como se ha descrito anteriormente, y
- b) al menos una sustancia **RS**, que presenta al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos, y/o agua, y un segundo componente **K2** que contiene

- 25 c) al menos un poliisocianato **P**, como se ha descrito anteriormente.

Como grupos reactivos frente a grupos isocianato en la sustancia **RS** son adecuados especialmente grupos hidroxilo, mercapto y grupos amino primarios o secundarios, siendo preferidos de los grupos amino los secundarios.

Como sustancia **RS**, la cual presenta al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato, son especialmente adecuados

- 30 - polioles con al menos dos grupos hidroxilo, especialmente los pioles que fueron descritos anteriormente como adecuados para la preparación de un polímero de poliuretano **PUP**, así como alcoholes de bajo peso molecular, especialmente los alcoholes de bajo peso molecular que se describieron anteriormente como adecuados para la preparación de un polímero de poliuretano **PUP**;

- 35 - politioles con al menos dos grupos mercapto, como por ejemplo los polímeros líquidos terminados en mercapto, conocidos bajo las marcas Thiocol®, por ejemplo de los tipos LP-3, LP-33, LP-980, LP-23, LP-55, LP-56, LP-12, LP-31, LP-32 y LP-2 (de Morton Thiocol; adquiribles por ejemplo de SPI Supplies, EE.UU, o de Toray Fine Chemicals, Japón), así como poliésteres de ácidos tiocarboxílicos, por ejemplo tetramercaptoacetato de pentaeritritol; trimercaptoacetato de trimetilolpropano, dimercaptoacetato de glicol, pentaeritritoltetra-(3-mercaptopropionato), tri-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano y di-(3-mercaptopropionato) de glicol;

- 40 - tioalcoholes con al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo mercapto, tales como por ejemplo 2-mercaptopetanol, 1-mercapto-2-propanol, 3-mercapto-1-propanol, 3-mercapto-1,2-propanodiol, 4-mercapto-1-butanol,

6-mercapto-1-hexanol;

5 - poliaminas con al menos dos grupos amino secundarios tales como, por ejemplo, N,N'-dibutiletildiamina, N,N'-di-terc-butil-etildiamina, N,N'-dietil-1,6-hexanodiamina, 1-(1-metiletil-amino)-3-(1-metiletil-aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexano (Jefflink® 754 de Huntsman), N4-ciclohexil-2-metil-N2-(2-metilpropil)-2,4-pentanodiamina, N,N'-dialquil-1,3-xilendiamina, bis-(4-(N-alquilamino)-ciclohexil)-metano, 4,4'-trimetilendipiperidina, así como poliéteraminas N-alquiladas, por ejemplo los tipos de Jeffamine® SD-231, SD-401, SD-404 y SD-2001 (de Huntsman);

10 - aminoalcoholes con al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino secundario tales como, por ejemplo, 2-(metilamino)etanol, 2-(etilamino)etanol, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 3-pirrolodinol, 3- ó 4-hidroxi-piperidina, 2-piperidin-etanol, 2-[2-(1-piperazil)]etanol, 2-[2-(1-piperazil)etoxi]etanol, N-hidroxietilanolilina, dietanolamina, diisopropanolamina, 3-metilamino-1,2-propanodiol;

15 - poliaminas con al menos dos grupos amino primarios, especialmente polioxialquilen-poliolaminas, las cuales representan productos de la aminación de polioxialquilen-poliololes y que se pueden adquirir bajo el nombre Jeffamine® (de Huntsman), bajo el nombre poliéteramina (de BASF) o bajo el nombre PC Amine® (de Nitroil); polioxialquilen-diaminas especialmente adecuadas son Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® D-4000, Jeffamine® XTJ-568, Jeffamine® XTJ-569, Jeffamine® XTJ-523, Jeffamine® XTJ-536, Jeffamine® XTJ-542, Jeffamine® XTJ-559, Jeffamine® T-403, Jeffamine® T-5000, poliéteramina D 230, poliéteramina D 400, poliéteramina D 2000, poliéteramina T403, poliéteramina T5000; PC Amine® DA 250, PC Amine® DA 400, PC Amine® DA 650, PC Amine® DA 2000, PC Amine® TA 403 y PC Amine® TA 5000.

20 Como sustancia **RS** son preferidos polioles que presentan un peso molecular medio de 250 a 30.000 g/mol, especialmente de 400 a 20.000 g/mol y una funcionalidad OH media de 1,6 a 3.

En una forma de ejecución preferida, la composición **ZS** endurecible de dos componentes es una composición **ZS1** constituida por un primer componente **K1'** que contiene

- a) al menos una aldimina **A** de la fórmula (I),
- 25 b) al menos un poliol **D** y eventualmente agua,
- y un segundo componente **K2'** que contiene
- c) al menos un poliisocianato **P**.

30 Como poliol **P** son adecuados los polioles que se describieron anteriormente como adecuados para la preparación de un polímero de poliuretano **PUP** y que presentan un peso molecular medio de 250 a 30.000 g/mol, especialmente de 400 a 20.000 g/mol, y una funcionalidad OH media de 1,6 a 3,0,

Como poliol **D** particularmente preferido son los polioles seleccionados del grupo constituido por poliéterpolioles, poliésterpolioles, polioles de poliésterpoliéter, polioles de policarbonato, polioles de poliacrilato, polioles de polihidrocarburos y grasas y aceites polihidroxifuncionales.

35 En la composición **ZS1** la relación entre el número de grupos reactivos frente a isocianatos y el número de grupos isocianato es ventajosamente 0,5 a 1,1, preferentemente 0,6 a 1,0, de modo particularmente preferido 0,65 a 0,95, contándose los grupos aldimino con los grupos reactivos frente a grupos isocianato y no contándose el agua presente con los grupos reactivos frente a isocianatos.

40 En la composición **ZS1** la relación entre el número de grupos aldimino y el número de grupos isocianato es preferentemente 0,05 a 0,3. La relación entre el número de grupos hidroxilo y el número de grupos HX presenta preferentemente un valor de 1 a 50, especialmente de 2 a 20.

En una ulterior forma de ejecución preferida, la composición **ZS** endurecible de dos componentes es una composición **ZS2** que se compone de un primer componente **K1''**, que contiene

- a) al menos una aldimina **A** de la fórmula (I),
- b) agua y eventualmente un agente tensioactivo,
- 45 y un segundo componente **K2''** que contiene
- c) al menos un poliisocianato **P**, especialmente un polímero de poliuretano **PUP**.

El componente **K2''** se formula de tal modo que en contacto con la humedad del aire se endurece también sola para

dar una composición endurecida con buenas propiedades mecánicas; es decir que entonces es también utilizable sola y, por consiguiente, representa una composición de un solo componente endurecible por humedad, por ejemplo un pegamento o material de sellado de poliuretano de un solo componente, como se pueden adquirir fácilmente en el comercio. Tales pegamentos se ofrecen, por ejemplo bajo la marca comercial Sikaflex® y Sika Tack® de Sika Schweiz AG.

El componente **K1**” sirve especialmente para acelerar el endurecimiento del componente **K2**”, eventualmente también para influir sobre las propiedades de aplicación y/o de las propiedades mecánicas. El componente **K1**” se presenta preferentemente en forma de emulsión.

En la composición **ZS2** la relación de los grupos reactivos frente a los grupos isocianato y el número de grupos isocianato es ventajosamente 0,1 a 0,7, especialmente 0,1 a 0,5, contándose los grupos aldímico con los grupos reactivos frente a grupos isocianato y el agua presente no se cuenta con los grupos reactivos frente a grupos isocianato.

En la composición **ZS2** el agua en relación a los grupos isocianato se sitúa preferentemente en una cantidad aproximadamente estequiométrica o especialmente en una cantidad claramente superestequiométrica.

La composición **ZS** endurecible de dos componentes contiene eventualmente otras partes integrantes, especialmente coadyuvantes y aditivos habitualmente empleados en las composiciones de poliuretanos, por ejemplo los siguientes:

- plastificantes, especialmente ésteres de ácidos carboxílicos tales como ftalatos, especialmente dioctilftalato, diisononilftalato y diisodecilftalato, adipatos, especialmente dioctiladipato, azelatos y sebacatos, ésteres orgánicos de los ácidos forfórico y sulfónico y polibutenos;

- polímeros termoplásticos no reactivos tales como, por ejemplo, homo- o co-polímeros de monómeros insaturados, especialmente del grupo que abarca etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y alquil(meta)acrilatos, especialmente polietileno (PE), polipropileno (PP), poliisobutileno, copolímeros de etileno acetato de vinilo (EVA) y poli- α -olefinas atácticas (APAO);

- disolventes;

- materiales de carga orgánicos e inorgánicos, por ejemplo carbonatos de calcio molidos o precipitados, los cuales eventualmente están recubiertos con ácidos grasos, especialmente estearatos, barita (BaSO_4), denominado también espato pesado), harinas de cuarzo, caolines calcinados, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silícicos, especialmente ácidos silícicos altamente dispersos procedentes de procesos de pirólisis, hollines, especialmente hollines producidos industrialmente (en lo sucesivo denominado “hollín”), polvo de PVC y esferas huecas;

- fibras, por ejemplo de polietileno;

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

- catalizadores que aceleran la hidrólisis de aldíminas, especialmente ácidos, por ejemplo ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido benzoico, ácido salicílico y ácido 2-nitrobenzoico, anhídridos de ácidos carboxílicos orgánicos tales como anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico y anhídrido del ácido hexahidrometilftálico, ésteres silícicos de ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico y ácido 4-dodecibencenosulfónico, ésteres de ácidos sulfónicos, otros ácidos orgánicos o inorgánicos, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácido, anteriormente citados;

- catalizadores que aceleran la reacción de los grupos isocianato, por ejemplo compuestos de organo-estaño tales como diacetato de dibutilestaño, dialaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño y dialaurato de dioctilestaño, compuestos de bismuto tales como trioctoato de bismuto y tris(neodecanoato) de bismuto, y compuestos que contienen grupos amino terciarios tales como 2,2'-dimorfolinodietiléter y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano;

- modificantes reológicos tales como, por ejemplo, espesantes, agentes tixotropantes, por ejemplo compuestos de urea, ceras de poliamida, bentonitas o ácidos silícicos pirogénicos;

- aminas bloqueadas, por ejemplo en forma de cetiminas, oxazolidinas, enaminas u otras aldíminas;

- agentes secantes tales como, por ejemplo, tamices moleculares, óxido de calcio, isocianatos altamente reactivos tales como p-tosilisocianato, ésteres del ácido ortofórmico, alcoxisilanos tales como tetraetoxisilano;

- organoalcoxisilanos, denominados también en lo sucesivo “silanos”, tales como epoxisilanos,

(meta)acilsilanos, isocianatosilanos, vinilsilanos, carbamatosilanos, alquilsilanos, S-(alquilcarbonil)-mercaptosilanos y aldiminosilanos, así como formas oligómeras de estos silanos;

- estabilizantes frente a calor, luz y radiación UV;

- sustancias ignífugas;

5 - sustancias tensioactivas tales como, por ejemplo, agentes reticulantes, agentes de control de flujo, agentes desaireadores o desespumantes;

- biocidas tales como, por ejemplo, algicidas, fungicidas o sustancias que inhiben el crecimiento de hongos;

10 Al emplear estos componentes adicionales, es ventajoso tener cuidado de que éstos no influyan fuertemente sobre la estabilidad al almacenamiento de los respectivos componentes **K1** o **K2**. En el caso de que estos aditivos estén presentes como parte integrante del componente **K2**, hay que tener cuidado de que durante el almacenamiento no desencadenen en gran medida la reticulación de los grupos isocianato. Esto significa especialmente que los aditivos utilizados de tal manera no deberían contener agua o contener a lo sumo trazas de agua. Puede resultar razonable, secar química o físicamente ciertos aditivos antes de introducirlos por mezcla en el componente **K2**.

15 En el caso del componente **K1**, junto a éstos es posible utilizar además otros coadyuvantes y aditivos, los cuales junto a grupos isocianato libres no son almacenables o sólo lo son durante poco tiempo. Por ejemplo, en el componente **K1** puede haber pequeñas cantidades de poliaminas, como las descritas anteriormente como compuestos **C2**, para conseguir inmediatamente junto a la mezcla de los dos componentes **K1** y **K2** un material estructuralmente viscoso, que fluya o resbale menos. Además, puede haber presentes catalizadores tales como especialmente:

20 Compuestos de cinc, manganeso, hierro, cromo, cobalto, cobre, níquel, molibdeno, plomo, cadmio, mercurio, antimonio, vanadio, titanio, circonio o potasio, tales como acetato de cinc(II), 2-etilhexanoato de cinc(II), laurato de cinc(II), oleato de cinc(II), naftenato de cinc(II), acetilacetato de cinc(II), salicilato de cinc(II), 2-etilhexanoato de manganeso(II), 2-etilhexanoato de hierro(III), acetilacetato de hierro(III), 2-etilhexanoato de cromo (III), naftenato de cobalto(II), 2-etilhexanoato de cobalto(II), 2-etilhexanoato de cobre(II), naftenato de níquel(II), neodecanoato de fenilmercurio, acetato de plomo(II), 2-etilhexanoato de plomo(II), neodecanoato de plomo(II), acetilacetato de plomo(II), lactato de aluminio, oleato de aluminio, acetilacetato de aluminio(III), bis-(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis-(etilacetoacetato) de dibutoxititanio, bis-(acetilacetato) de dibutoxititanio, acetato de potasio, octoato de potasio; aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, N-etil-diisopropilamina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, pentametil-dietilentriamina y homólogos superiores de ellas, N,N,N',N'-tetrametil-propilendiamina, pentametil-dipropilendiamina y homólogos superiores de ellas, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, bis-(dimetilamino)-metano, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metil-diciclohexilamina, N,N-dimetil-hexadecilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)adipato, N,N-dimetil-2-feniletilamina, tris-(3-dimetilaminopropil)-amina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N,N'- dimetilpiperazina, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis-(dimetilaminoetil)-piperazina, 1,3,5-tris-(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina, bis-(2-dimetilaminoetil)-éter, compuestos nitrogenados aromáticos tales como 4-dimetilamino-piridina, N-metilimidazol, N-vinilimidazol o 1,2-dimetilimidazol; amidinas y guanidinas tales como 1,1,3,3-tetrametil-guanidina; aminas terciarias que contienen átomos de hidrógeno activos tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 3-(dimetilamino)-propil-diisopropanolamina, bis-(3-(dimetilamino)-propil)-isopropanolamina, bis-(3-(dimetilamino-propil)amina, 3-(dimetilamino)-propil)-urea, bases de Mannich de fenoles tales como 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol y 2,4,6-tris-(3-(dimetilamino)-propilaminometil)-fenol, imidazoles tales como N-hidroximetilimidazol o N-(3-aminopropil)-imidazol, así como productos de alcoxilación y polialcoxilación de estos compuestos, por ejemplo dimetilaminoetoxietanol; compuestos orgánicos de amonio tales como hidróxido de benciltrimetilamonio o aminas terciarias alcoxiladas; catalizadores denominados "de acción retardada" que representan modificaciones de conocidos catalizadores metálicos o amínicos, tales como los productos de reacción de aminas terciarias y ácidos carboxílicos o fenoles, por ejemplo a partir de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano o DBU y ácido fórmico o ácido acético; así como combinaciones de los compuestos citados, especialmente de compuestos metálicos y aminas terciarias.

50 La composición **ZS** contiene preferentemente al menos un catalizador en forma de un compuesto organometálico y / o una amina terciaria y / o un ácido, especialmente de un ácido carboxílico o sulfónico orgánico.

La composición **ZS** contiene, además, preferentemente al menos un material de carga.

La preparación de los dos componentes **K1** y **K2** tiene lugar por separado uno de otro y, al menos para el componente **K2**, bajo exclusión de humedad. Los dos componentes **K1** y **K2** son, por separado, estables al almacenamiento, es decir que antes de su aplicación pueden ser almacenados cada uno en un envase o disposición

adecuado tal como por ejemplo un barril, una bolsa, un cubo, un cartucho o una botella, durante varios meses hasta un año y más, sin que se modifiquen de manera relevante para su uso sus respectivas propiedades. El componente **K1** es también estable al almacenamiento aun cuando contenga una cierta cantidad de agua, puesto que la hidrólisis de las aldiminas **A** en ausencia de grupos isocianato solo transcurre por lotes.

5 Para la utilización de la composición **ZS** descrita, se mezclan entre sí los dos componentes **K1** y **K2**. Entonces, los grupos XH de la aldimina **A**, los grupos reactivos frente a grupos isocianato de la sustancia **RS** eventualmente presentes, así como eventualmente otros grupos reactivos presentes que contengan hidrógeno activo comienzan a reaccionar inmediatamente con los grupos isocianato, formándose especialmente grupos uretano. Los grupos aldimino reaccionan por el contrario sólo en contacto con humedad, hidrolizándose los grupos aldimino, como ya se ha descrito anteriormente, formalmente a grupos aldehído y grupos amino primarios y estos últimos con los grupos isocianato forman grupos urea. Aquellos grupos isocianato que no reaccionan con un grupo reactivo frente a grupos isocianatos, pueden reaccionar directamente con humedad formando entonces grupos urea. Como resultado de estas reacciones endurece la composición **ZS**; este proceso se denomina también reticulación.

10 La mezclado de los dos componentes **K1** y **K2** puede tener lugar en gran medida de manera homogénea o no homogénea, empleándose especialmente para la mezclado un mezclador estático o un mezclador dinámico y la mezclado puede tener lugar de forma continua o por lotes. De ello resulta una composición **ZS** mezclada o semimezclada.

En una forma de ejecución preferida, la mezclado de los dos componentes **K1** y **K2** se efectúa en esencia de forma homogénea.

20 Esto se puede conseguir especialmente utilizando mezcladores dinámicos. También es posible llegar a una mezcla esencialmente homogénea utilizando mezcladores estáticos con muchos elementos de mezclado.

Como es sabido por el experto en la materia, el término “mezclado homogéneamente”, especialmente en el contexto de composiciones pastosas, no se entiende de forma absoluta. A saber, el término significa en el uso habitual que a simple vista no se pueden ver ya límites de mezclado, mientras que esto, por ejemplo bajo el microscopio, aún es totalmente posible. En virtud de resultados experimentales se puede partir del hecho de que con la utilización de mezcladores estáticos, por ejemplo de tipo Sulzer Quadro® (adquirible de la sociedad Sulzer Chemtech) con 18 o más elementos de mezclado, la mezclado de dos componentes pastosos tiene lugar de forma esencialmente homogénea.

30 La composición **ZS** mezclada se aplica a continuación sobre un sustrato, eventualmente mediante una adecuada utensilio de aplicación. En este caso hay que tener cuidado que entre la mezclado de los componentes y la aplicación no transcurra demasiado tiempo, puesto que por una reacción previa demasiado potente de las partes integrantes de la composición mezclada, antes de la aplicación, se puede perjudicar la función de la composición endurecida, por ejemplo en que la adherencia al sustrato no se estructure lo suficiente o se haga de forma retardada. El máximo espacio de tiempo dentro del cual debería ser aplicada la composición, se denomina “tiempo abierto”.

35 Al mezclar los componentes **K1** y **K2** se empieza a endurecer la composición **ZS** mezclada, a través de las reacciones ya descritas. La humedad necesaria para la hidrólisis de los grupos aldimino penetra preferentemente en forma de humedad del aire en la composición mezclada. En este caso, la reacción de los grupos aldimino tiene lugar de forma retardada, y ciertamente desde fuera hacia dentro, paralelamente a la entrada de la humedad del aire en la composición. Pero la humedad también puede encontrarse ya al comienzo total o parcialmente en la composición, especialmente si era parte integrante del componente **K1**. En este caso, los grupos aldimino reaccionan algo más rápidamente con los grupos isocianato presentes, pero a pesar de ello claramente más despacio que las correspondientes aminas libres. Como resultado de estas reacciones la composición mezclada se reticula y se endurece finalmente para dar un material sólido.

40 El endurecimiento tiene lugar generalmente sin formación de burbujas, incluso en caso de una elevada velocidad de endurecimiento. La velocidad de endurecimiento se puede influenciar mediante el tipo y la cantidad de uno o varios catalizadores, eventualmente presentes, a través de la temperatura reinante durante el endurecimiento, así como a través de la humedad que se pone a disposición de la composición, especialmente de la humedad del aire.

45 La composición **ZS** de dos componentes, endurecible, tal como se ha descrito anteriormente, presenta una serie de ventajas. La reacción de los grupos HX con grupos isocianato es una reacción bien controlable y con ello, una reacción que se puede ajustar bien en cuanto a un tiempo abierto bien manipulable de la composición, especialmente cuando los grupos HX se presentan en forma de los preferidos grupos hidroxilo. En contacto con la humedad reaccionan entonces los grupos aldimino presentes muy deprisa con los grupos isocianato. Por ello, la composición adquiere muy deprisa solidez, de forma claramente más rápida que una composición comparable, la cual sólo se endurece mediante un polioli. Además, por la hidrólisis de los grupos aldimino la reacción directa de los grupos aldimino con la humedad se reprime hasta que la mayor parte de los grupos aldiminio haya reaccionado.

Pero en ese momento, la composición presenta ya una solidez tan grande, que el CO₂ liberado en la reacción directa de los grupos isocianato con la humedad apenas lleva a la formación de burbujas. En la hidrólisis de los grupos aldimino de las aldiminas **A** se liberan polialdehídos **ALD** con 2 a 4 grupos aldehído. Estos presentan sólo una volatilidad relativamente escasa y permanecen en gran medida en la composición endurecida, donde sólo dan lugar a un escaso o a ningún olor. Sorprendentemente, el polialdehído **ALD** liberado es bien tolerable en la composición endurecida y sólo ejerce un efecto plastificante muy reducido sobre la composición. Estos es especialmente ventajoso, cuando la composición deba presentar una elevada resistencia a la tracción y un elevado módulo de elasticidad. En la composición endurecida se toleran particularmente bien los polialdehídos **ALD2**, y especialmente los polialdehídos **ALD3**. Estas ventajosas propiedades de las aldiminas **A** se favorecen probablemente por la estructura especial de las aldiminas **A**. Por el hecho de que el polialdehído **ALD** liberado en la hidrólisis presenta 2 a 4 grupos aldehído, su peso equivalente en aldehído es relativamente pequeño, y se libera en total una cantidad de aldehído relativamente pequeña en relación a la composición global. Además, los polialdehídos **ALD3**, los cuales se liberan de las aldiminas más preferidas **A3** de la fórmula (III a), presentan grupos funcionales que tienen la capacidad para formar uniones a través de puentes de hidrógeno. Posiblemente por ello los polialdehídos **ALD3** son particularmente bien tolerables y apenas son plastificantes en la composición endurecida. Composiciones con aldiminas **A3** de la fórmula (III a) apenas presentan contracción y efectos de migración.

Las aldiminas **A**, en las cuales el índice *n* en la fórmula (I) representa 3 ó 4, manifiestan además otro efecto ventajoso. Por el hecho de que la aldimina **A** en lo referente a los grupos HX presenta una funcionalidad mayor que 2, se origina muy deprisa en el endurecimiento una elevada reticulación y, por consiguiente, una rápida consolidación. Pero en la hidrólisis de los grupos aldimino se reduce entonces a 2 la funcionalidad del endurecedor de aldiminas – ahora la amina **B** – y se forma finalmente una composición endurecida con la solidez final y elasticidad bien ajustable. Así se pueden obtener composiciones con una solidez prematura particularmente elevada y rápida y una buena elasticidad.

Las composiciones anteriormente descritas presentan una serie de ventajas. Disponen de un tiempo abierto lo suficientemente largo para hacer posible una buena manipulación. Pero el endurecimiento transcurre entonces muy deprisa y sin que se llegue en este caso a un olor demasiado molesto. En estado endurecido las composiciones presentan resistencias a la tracción y módulos de elasticidad elevados y apenas contracciones y efectos de migración.

En el caso en que las composiciones contengan solamente las aldiminas inodoras **A2** ó **A3** preferidas, y no contengan sustancias aditivas algunas con un fuerte olor, antes, durante y después del endurecimiento no se origina ningún olor molesto, lo cual es una gran ventaja para muchas aplicaciones, especialmente en espacios interiores, incluso si no constituye una condición previa.

Las composiciones anteriormente descritas, especialmente la composición **ZS** se pueden utilizar especialmente como pegamento, material de sellado, pasta de relleno, revestimiento, recubrimiento de pavimentos, pintura, laca o imprimación.

Son especialmente adecuadas para aplicaciones en las cuales, con un tiempo abierto no demasiado escaso, se deban conseguir un rápido endurecimiento y una elevada solidez. Estas son especialmente aplicaciones como pegamento, pasta de relleno, revestimiento, recubrimiento de pavimentos, pintura y laca.

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

- i) aplicación de una composición anteriormente descrita sobre un sustrato **S1**;
- ii) puesta en contacto de la composición aplicada con un sustrato **S2** dentro del tiempo abierto de la composición;

ó

- i') aplicación de una composición anteriormente descrita sobre un sustrato **S1** y un sustrato **S2**;
 - ii') puesta en contacto entre si de la composición aplicada dentro del tiempo abierto de la composición;
- estando constituido el sustrato **S2** del mismo material o de un material diferente que el sustrato **S1**.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para el sellado hermético. Este abarca la etapa:

- I') aplicación de una composición anteriormente descrita entre un sustrato **S1** y un sustrato **S2**, de manera que la composición esté en contacto con el sustrato **S1** y el sustrato **S2**;

estando constituido el sustrato **S2** del mismo material o de un material diferente que el sustrato **S1**.

Habitualmente, el material de sellado se introduce a presión en una denominada junta.

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

- 5 ii''') aplicación de una composición anteriormente descrita sobre un sustrato **S1** dentro del tiempo abierto de la composición.

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

- vidrio, vitrocerámica, hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso y piedras naturales tales como granito o mármol;
- metales o aleaciones tales como aluminio, acero, hierro, metales no féreos, metales cincados;
- 10 - cuero, textiles, papel, madera, materiales de madera ligados con resina, materiales compuestos textil-resina o otros denominados polímero-compósitos;
- materiales sintéticos tales como cloruro de polivinilo (PVC blando y duro), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), SMC (Sheet Moulding Compounds), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, poli(metilmetacrilato) (PMMA), poliéster, 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 los materiales sintéticos, preferentemente mediante plasma, corona o llama;
- 15 - sustratos recubiertos tales como metales o aleaciones recubiertos con polvo; así como pinturas y lacas.

- 20 En caso necesario, antes de la aplicación de la composición los sustratos pueden ser tratados previamente. Tales tratamientos previos abarcan especialmente procedimientos de limpieza químicos y/o físicos, por ejemplo lijado, chorreado con arena, cepillado o análogos o el tratamiento con limpiadores o disolventes o la deposición de un coadyuvante de adherencia, de una solución coadyuvante de adherencia o de una imprimación.

- 25 La aplicación de la composición mezclada puede tener lugar en un amplio espectro de temperaturas. La composición se puede aplicar, por ejemplo, a la temperatura ambiente. Pero también se puede aplicar la composición a temperaturas más bajas como también más altas.

A partir de este procedimiento para encolar, sellar o, respectivamente, recubrir, descrito - respectivamente mediante la utilización de una de las composiciones descritas como pegamento, material de sellado, pasta de relleno, revestimiento, recubrimiento de pavimentos, pintura, laca o imprimación - se origina un artículo.

- 30 Este artículo es especialmente una construcción, especialmente una construcción sobre el nivel de tierra o subterránea, o un bien industrial o un bien de consumo, especialmente una ventana, un máquina doméstica o un medio de transporte, especialmente un vehículo acuático o terrestre, preferentemente un automóvil, un autobús, un camión, un tren o un barco, o la parte constructiva de un medio de transporte, o un artículo para la industria del mueble, textil o del embalaje.

Ejemplos

- 35 1. Descripción de los métodos de medición

Los **espectros infrarrojos** se midieron en un aparato FT-IR 1600 de Perkin-Elmer (unidad de medida ATR horizontal con cristal de ZnSe). Las muestras líquidas se aplicaron sin diluir en forma de película, las muestras sólidas se disolvieron en CH₂Cl₂. Las bandas de absorción se indican en números de onda (cm⁻¹) (ventana de medida: 4000-650 cm⁻¹).

- 40 Los **espectros ¹H-RMN** se midieron en un espectrómetro de tipo Bruker DPX-300 a 300,13 MHz; los desplazamientos químicos δ se indican en ppm en relación al tetrametilsilano (TMS), las constantes de acoplamiento J se indican en Hz. Las muestras reales y de pseudo-acoplamiento no se diferenciaron.

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

- 45 El **contenido en amina**, es decir el contenido total en grupos aldimino y grupos amino libres en las composiciones preparadas se determinó por titulación (con HClO₄ 0,1N en ácido acético glacial, frente a cristal violeta) y se indica siempre en mmol de N/g.

2. Preparación de polialdehídos

1,3-bis-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-imidazolidin-2-ona

5 En un matraz redondo con refrigerante de reflujo sobrepuesto se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 21,5 g (0,25 mol) de 2-imidazolidinona, 41,7 g (0,50 mol) de formaldehído acuoso al 36% y 37,2 g (0,52 mol) de aldehído isobutírico, bajo buena agitación se añadieron 5,0 g de ácido clorhídrico concentrado, por lo que la mezcla se puso en fuerte ebullición. Después de que la ebullición se tranquilizara, la mezcla se calentó a ebullición en baño de aceite (100°C) durante 3 horas. La mezcla de reacción transparente, incolora, se neutralizó con NaOH 10N, se extrajo dos veces con acetato de etilo, las fases orgánicas reunidas se lavaron con salmuera, se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron totalmente en el evaporador rotativo. La torta cristalina blanca obtenida se trituró y se fraccionó en alto vacío. El producto destiló a una temperatura de vapor de 138°C y una presión de $4 \cdot 10^{-2}$ mbar. Rendimiento: 45,9 g (72% del valor teórico) de cristales blancos como la nieve, inodoros con un punto de fusión de 78-80°C (no corr.).

10 IR: 3433 ancho, 2968, 2933, 2906, 2872, 2827, 2788, 2754, 2716 (CHO), 2685sh, 1757sh, 1719 (C=O aldehído), 1682 (CO=urea), 1493, 1471, 1447, 1420, 1400, 1379, 1365, 1347, 1332, 1273, 1249, 1202, 1168, 1141, 1116, 1106, 1050, 1028, 1021sh, 992, 952, 909, 886, 870, 847sh, 775, 757, 671, 655.

15 ¹H-RMN (CDCl₃, 300 K): δ 9,56 (s, 2 H, CHO), 3,27 (2xs, 2x4 H, NCH₂C(CH₃)₂ y NC(O)CH₂CH₂N), 1,09 (s, 12 H, NCH₂C(CH₃)₂).

N,N'-bis(2,2-dimetil-3-oxopropil)-piperazina

20 En un matraz redondo se dispusieron previamente bajo atmósfera de nitrógeno 166,8 g (2,00 mol) de formaldehído acuoso al 36% y 150,4 g (2,08 mol) de aldehído isobutírico. Bajo buena agitación y refrigeración con hielo se añadieron lentamente gota a gota desde un embudo de goteo 86,1 g (1,00 mol) de piperazina, teniendo cuidado que la temperatura de la mezcla de reacción no subiera de 20°C. Realizada la adición, se dejó reposar a la temperatura ambiente durante una hora. La suspensión viscosa formada se agitó bajo reflujo, en un baño de aceite a 120°C durante 18 horas. La mezcla de reacción de color naranja oscuro se enfrió hasta la temperatura ambiente, cristalizando de lado a lado. La masa sólida se desmenuzó con una maza, se suspendió en agua y se filtró con succión. El producto bruto se recrystalizó en acetato de etilo. Rendimiento (3 fracciones): 161,1 g (63% del valor teórico) de agujas cristalinas inodoras de color amarillo pálido con un contenido en amina de 7,78 mmol de N/g.

25 IR: 2964, 2938, 2871, 2795, 2752, 2688 (CHO), 1719 (C=O), 1463, 1400, 1374, 1360, 1341, 1323, 1283, 1152, 1123, 1054, 1017, 1005, 917, 869, 830, 775, 703.

30 ¹H-RMN (CDCl₃, 300 K): δ 9,52 (s, 2 H, CHO), 2,44 (s, 4 H, NCH₂C(CH₃)₂), 2,39 (s, 8 H, NCH₂CH₂^{cicl.}), 1,04 (s, 12 H, CH₂C(CH₃)₂).

N,N,N',N'-tetraquis-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-urea

35 En un matraz redondo con refrigerante de reflujo sobrepuesto se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 20,0 g (0,33 mol) de urea, 111,1 g (1,33 mol) de formaldehído acuoso al 36% y 97,3 g (1,35 mol) de aldehído isobutírico y bajo buena agitación se añadieron 5,0 g de ácido clorhídrico concentrado, por lo que la mezcla se calentó claramente. Al cabo de 10 minutos la mezcla se calentó a ebullición en baño de aceite (120°C) durante 18 horas. La mezcla de reacción turbia, blanca se neutralizó con NaOH 10N, se extrajo dos veces con diclorometano, las fases orgánicas reunidas se lavaron con salmuera, se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron totalmente en el evaporador rotativo. El aceite viscoso obtenido se destiló con ayuda de un evaporador de capa delgada. Rendimiento: 33,1 g (25% del valor teórico) de un aceite viscoso, inodoro, de color amarillo pálido.

40 IR: 3370 ancho, 2962, 2931sh, 2912sh, 2870, 2709 (CHO), 1721 (C=O aldehído), 1640 (C=O urea), 1490, 1472, 1450, 1397, 1380, 1364, 1310, 1280, 1264, 1232, 1218, 1194, 1140, 1110, 1088, 1058, 1040, 1029sh, 1005, 986, 976sh, 948, 912, 894, 868, 844, 813, 772, 754, 735, 704.

N,N'-bis-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-urea

45 En un matraz redondo con refrigerante de reflujo sobrepuesto se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 5,0 g (0,08 mol) de urea, 13,9 g (0,17 mol) de formaldehído acuoso al 36% y 12,6 g (0,17 mol) de aldehído isobutírico y bajo buena agitación se añadieron 1,0 g de ácido clorhídrico concentrado, por lo que la mezcla se calentó y precipitó en forma de grumos. Al cabo de 10 minutos la mezcla se calentó a ebullición en baño de aceite (120°C) durante 8 horas. La mezcla de reacción turbia, blanca se neutralizó con NaOH 10N, se extrajo dos veces con diclorometano, las fases orgánicas reunidas se lavaron con salmuera, se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron totalmente en el evaporador rotativo. Rendimiento: 18,2 g de N,N'-bis-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-urea bruta en forma de miel viscosa, incolora e inodora, que según análisis GC/MS contenía proporcionalmente otros urea-aldehídos, especialmente N,N-bis-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-urea y N,N,N'-tris-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-urea

50

IR: 3330ancho, 3057, 2967, 2932, 2911, 2871, 2716(CHO), 1720(C=Oaldehído), 1637 ancho(C=Ourea), 1490, 1449, 1403, 1378, 1367, 1304, 1265, 1204, 1141, 1086sh, 1055, 1039, 1029sh, 1003, 982, 953, 913, 894, 868, 838, 802, 759, 733, 701.

3. Preparación de aldiminas

5 Ejemplo 1: Aldimina A-1

En un matraz redondo se suspendieron bajo atmósfera de nitrógeno 10,00 g (75 mmol) de aldehído tereftálico en 15,30 g de 2-(2-aminoetoxi)-etanol (DGA; agente Diglycolamine®, Huntsman; contenido en amina 9,46 mmol de N/g) y se calentó bajo agitación, disolviéndose el aldehído rápidamente. Después se separaron al vacío los componentes volátiles (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 22,7 g de aceite ligeramente turbio de color pardo-anaranjado con un contenido en amina de 6,19 mmol de N/g, que al enfriar hasta la temperatura ambiente cristalizó totalmente al cabo de algunas horas. Punto de fusión: 47-49°C (sin corr.).

IR: 3370ancho (OH), 2910sh, 2857, 1933ancho, 1697, 1639 (C=N), 1607, 1567, 1506, 1441, 1416, 1371sh, 1355, 1339, 1298, 1216, 1162sh, 1120, 1058ancho, 1017sh, 967, 890ancho, 830, 813sh.

Ejemplo 2: Aldimina A-2

15 En un matraz redondo se suspendieron bajo atmósfera de nitrógeno 10,00 g (39 mmol) de 1,3-bis-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-imidazolidin-2-ona en 7,84 g de 2-(2-aminoetoxi)-etanol (DGA; agente Diglycolamine®, Huntsman; contenido en amina 9,46 mmol de N/g), la mezcla se calentó bajo agitación y los componentes volátiles se separaron al vacío (primero 10 mbar, después $4 \cdot 10^{-2}$ mbar, 80°C), disolviéndose el aldehído completamente al cabo de aproximadamente 30 minutos. Rendimiento: 16,48 g de miel transparente incolora con un contenido en amina de 4,46 mmol de N/g y una viscosidad de 10,3 Pa·s a 20°C.

IR: 3390ancho (OH), 2954, 2925, 2907, 2864, 2717, 1682sh (C=O), 1666 (C=N), 1493, 1444, 1425sh, 1391, 1362, 1335, 1275, 1253, 1204sh, 1162sh, 1123, 1060, 997sh, 928sh, 900sh, 892, 813, 786, 757, 677, 660.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 K): δ 7,63 (t, $J = 1,3$, 2 H, CH=N), 3,70 y 3,56 (2xm, 2x8 H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,38 (ancho s, 2 H, OH), 3,31 y 3,18 (2xs, 2x4 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ y $\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1,09 (s, 12 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

25 Ejemplo 3: Aldimina A-3

30 En un matraz redondo se dispusieron previamente bajo atmósfera de nitrógeno 10,00 g de 2-(2-aminoetoxi)-etanol (DGA; agente Diglycolamine®, Huntsman; contenido en amina 9,46 mmol de N/g). A esto se añadieron con espátula, a la temperatura ambiente en el espacio de 5 minutos 12,46 g (49 mmol) de N,N'-bis-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-piperazina finamente molida y la suspensión originada se agitó a la temperatura ambiente. Después, la mezcla se calentó en baño de aceite y los componente volátiles se separaron al vacío (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 20,78 g de aceite ligeramente turbio, de color anaranjado claro con un contenido en amina de 9,30 mmol de N/g y una viscosidad de 1,95 Pa·s a 20°C.

IR: 3358ancho (OH), 2929, 2922, 2904, 2861, 2842, 2804, 1664 (C=N), 1458, 1441sh, 1378, 1358, 1336, 1320, 1280, 1235ancho, 1150, 1122, 1061, 1015, 890, 831.

35 ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 K): δ 7,61 (s, 2 H, CH=N), 3,71 y 3,56 (2xm, 2x8 H, todos OCH_2), 2,42 (s, 8 H, $\text{NCH}_2^{\text{cicl.}}$), 2,40 (ancho s, 2 H, OH), 2,33 (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,04 (s, 12 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

Ejemplo 4: Aldimina A-4

40 En un matraz redondo se dispusieron previamente bajo atmósfera de nitrógeno 10,00 g (25 mmol) de N,N,N',N'-tetraquis-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-urea y se le añadió con agitación a la temperatura ambiente 10,66 g de 2-(2-aminoetoxi)-etanol (DGA; agente Diglycolamine®, Huntsman; contenido en amina 9,46 mmol de N/g). Después, la mezcla se calentó en baño de aceite y los componente volátiles se separaron al vacío (primero 10 mbar/80°C, después $4 \cdot 10^{-2}$ mbar/100°C). Rendimiento: 16,1 g de miel débilmente amarilla con un contenido en amina de 3,07 mmol de N/g y una viscosidad de 13,5 Pa·s a 50°C.

45 IR: 3380ancho (OH), 2959, 2929, 2909, 2866, 1710, 1662sh (C=N), 1642, 1634, 1489, 1472, 1446, 1393, 1361, 1308, 1262, 1232, 1221sh, 1192, 1125, 1084sh, 1058, 1007, 991sh, 977sh, 945, 908, 845, 804, 752, 733, 704, 662.

Ejemplo 5: Aldimina A-5

En un matraz redondo se dispusieron previamente bajo atmósfera de nitrógeno 15,00 g (66 mmol) de N,N'-bis-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-urea bruta y se le añadió con agitación a la temperatura ambiente 12,50 g de 2-(2-aminoetoxi)-etanol (DGA; agente Diglycolamine®, Huntsman; contenido en amina 9,46 mmol de N/g). Después, la mezcla se

calentó en baño de aceite y los componente volátiles se separaron al vacío (primero 10 mbar/80°C, después $4 \cdot 10^{-2}$ mbar/100°C). Rendimiento: 25,9g de aceite ligeramente turbio de color débilmente amarillo con un contenido en amina de 4,86 mmol de N/g y una viscosidad de 5,2 Pa·s a 20°C.

IR: 3350 ancho (OH), 2948, 2924, 2910, 2862, 1661sh (C=N), 1642, 1490, 1451, 1378sh, 1365, 1352, 1303, 1274, 1203, 1122, 1058, 984, 955, 894, 839, 802, 760.

Ejemplo comparativo 6: Aldimina A-6

En un matraz redondo se dispusieron previamente bajo atmósfera de nitrógeno 28,06 g (0,099 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxi-propanal. Bajo fuerte agitación se añadieron mediante un embudo de goteo 10,00 g (0,095 mol) de 2-(2-aminoetoxi)-etanol (DGA; agente Diglycolamine®, Huntsman; contenido en amina 9,46 mmol de N/g). Después, se separaron al vacío los componente volátiles (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 36,3 g de un líquido incoloro, transparente e inodoro a la temperatura ambiente líquido poco viscoso, con un contenido en amina de 2,58 mmol de N/g.

4. Preparación de composiciones de poliuretano de dos componentes

Ejemplos 7 a 9, ejemplos comparativos 10 y 11: pastas de relleno

Para cada ejemplo, los respectivos ingredientes de los componentes **K1** conforme a la tabla 1 se pesaron en las parte de peso indicadas, sin secado previo, en un vaso de polipropileno con cierre roscado y mediante un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, Flack Tek Inc.; 2 min a 3000 rpm) se mezclaron para dar una crema homogénea. A esto se añadieron las partes en peso de PMDI indicadas en la Tabla 1 como componente **K2** y se introdujeron homogéneamente por mezcladura (30 segundos a 3000 rpm). La relación entre los grupos isocianato del componente **K2** y la suma de los grupos de reactivos (grupos hidroxilo y grupos aldimino) del componente **K1** es siempre 1,1.

El aceite de ricino utilizado era de Fluka y presentaba un índice OH de 165 mg KOH/g. Como diol dímero de ácido graso se utilizó Sovermol® 908 de Cognis con un índice OH de 200 mg KOH/g. Como triol se utilizó Desmophen® 4011 T de Bayer con un índice OH de 550 mg de KOH/g. Como catalizador ácido se utilizó una solución de 5% en peso de ácido salicílico en dioctiladipato. Como greda se utilizó Omyacarb® 5-GU de Omya. El PMDI era Desmodur® VKS 20F de Bayer con un contenido en NCO de 30,0% en peso.

Ejemplo	7	8	9	10 (Comp.)	11 (Comp.)
Componente K1:					
Aceite de ricino	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Diol dímero de ácido graso	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
Triol	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75
Aldimina	A-1 5,0	A-2 5,0	A-3 5,0	A-6 5,0	-
Tripropilenglicol	-	-	-	-	5,0
Catalizador ácido	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Greda	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Componente K2:					
PMDI	36,5	33,9	34,0	31,0	35,0

Tabla 1: Composición de los ejemplos 7 a 11

Las composiciones mezcladas (pastas de relleno), así obtenidas se ensayan en cuanto a tiempo abierto, velocidad

de endurecimiento y propiedades mecánicas después del endurecimiento. El **tiempo abierto** de la pasta de relleno se definió como buena cuando ésta hasta un tiempo de máximo 3 minutos después de la mezcladura de los dos componentes **K1** y **K2** se podía verter fácilmente a la temperatura ambiente y, así, se podía elaborar bien tal como se deseaba, por consiguiente no presentaba incrementos alguno de la viscosidad que pudiera dificultar o hiciera imposible la elaboración. Referencias sobre la velocidad de endurecimiento se obtuvieron por un lado por medición del **tiempo hasta la ausencia de adhesividad** ("tack-free time") – indicada en la tabla como "ausencia de adhesividad". Para ello, la pasta de relleno, inmediatamente después de la mezcladura de los dos componentes **K1** y **K2** se aplicó en un espesor de capa de aproximadamente 2 mm sobre cartón y en clima normalizado (23±1°C, 50±5% de humedad relativa del aire) se midió el tiempo que tardaba hasta que al tocar levemente la superficie de la pasta de relleno mediante una pipeta de LDPE, por primera vez no dejaba ya residuos sobre la pipeta. Por otro lado, se observó el ulterior transcurso del endurecimiento (y con ello indirectamente la constitución de solidez) mediante medidas periódicas de la dureza **Shore D** según DIN EN 53505. Como "atemperada" se designó en este caso un almacenamiento de 4 h a 105°C del cuerpo de probeta endurecido durante 7 días en clima normalizado. Para el ensayo de las propiedades mecánicas, la pasta de relleno se vertió en forma de película con un espesor de capa de aproximadamente 2 mm en un molde plano de PTFE, la película endureció durante 7 días en clima normalizado y se ensayó según DIN EN 53504 en cuanto a **resistencia a la tracción**, **alargamiento de rotura** y módulo de elasticidad (**módulo E**) a 0,5-1,0% de alargamiento (velocidad de tracción : 10 mm/min. De manera cualitativa se juzgó también la **formación de burbujas** (con ayuda de la cantidad de burbujas que aparecían durante el endurecimiento de la película), así como el **olor**.

Los resultados de estos ensayos se exponen en la tabla 2

Ejemplo	7	8	9	10 (Comp.)	11 (Comp.)
Tiempo abierto	bueno	bueno	Bueno	Bueno	bueno
Ausencia de adhesividad [min]	15	37	13	52	108
Shore D después de 1 día	92	83	91	62	71
Shore D después de 3 días	96	92	96	84	84
Shore D después de 7 días	96	95	97	88	86
Shore D atemperado	98	96	98	92	94
Resistencia a la tracción [MPa]	29,7	22,7	32,0	10,6	9,6
Alargamiento de rotura [%]	3	5	3	50	30
Módulo E [MPa]	1640	1050	1830	210	250
Formación de burbujas	ninguna	ninguna	Ninguna	Ninguna	Muchas
Olor	Débil	ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno

Tabla 2: Propiedades de los ejemplo 7 a 11

A partir de la tabla 2 se puede ver que las pastas de relleno conformes a la invención de los ejemplo 7 a 9 presentan un tiempo abierto suficientemente largo para la elaboración y un endurecimiento muy rápido sin formación de burbujas. Alcanzan ya a los pocos días en clima normalizado su dureza final. No es necesario un atemperado. Presentan resistencias a la tracción y módulos E muy elevados. La pasta de relleno del ejemplo comparativo 10, la cual contiene una cantidad igual de aldimina derivada de un monoaldehído de cadena larga, se endurece de forma claramente más lenta y presenta una resistencia a la tracción más escasa y un módulo E más bajo. La pasta de relleno del ejemplo comparativo 11, la cual en lugar de una aldimina contiene una cantidad igual de un glicol, se endurece igualmente más lentamente, presenta una resistencia a la tracción más escasa y un módulo E más bajo y en el endurecimiento presenta una clara formación de burbujas. La pasta de relleno del ejemplo 7 presenta en el endurecimiento un olor débil, mientras que las de los ejemplo 8 a 11 están exentas de olor.

Ejemplos 12 a 15 y ejemplo comparativo 16: pegamentos

Para cada ejemplo, los respectivos ingredientes de los componentes **K1** conforme a la tabla 3 se pesaron en las

partes de peso indicadas, sin secado previo, en un vaso de polipropileno con cierre roscado y mediante un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 2 min a 3000 rpm) se mezclaron para dar una crema homogénea. A esto se añadieron las partes en peso del componente **K2** indicadas en la Tabla 3, el cual se preparó como se indica a continuación, y se mezclaron (30 segundos a 3000 rpm). La relación entre los grupos isocianato del componente **K2** y la suma de los grupos de reactivos (grupos hidroxilo y grupos aldimino) del componente **K1** es siempre 1,1.

El componente **K2** se preparó como sigue:

En un mezclador se mezclaron homogéneamente, bajo exclusión de humedad, 30 partes en peso de PMDI (Desmodur® VKS 20 F, Bayer; contenido en NCO = 30,0% en peso, 10 partes en peso de MDI modificado (Desmodur® CD, Bayer; contenido en NCO = 29,5% en peso) y 60 partes en peso de polímero de poliuretano **P-1**

El polímero de poliuretano **P-1** se preparó como sigue:

1300 g de polioxipropilen-diol (Acclaim® 4200 N, Bayer índice OH 28,5 mg KOH/g), 2600 g depolioxipropilenpolioxietilen-triol (Caradol® MD34-02, Shell; índice OH 35,0 mg KOH/g), 600 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (4,4'-MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) y 500 g de diisodecilftalato (DIDP-Palatinol® Z, BASF) se hicieron reaccionar a 80°C según métodos conocidos para dar un polímero de poliuretano terminado en NCO, con un contenido en grupos isocianato libres de 2,05% en peso.

Como aceite de ricino, como greda y como catalizador ácido se utilizaron los mismos que los del ejemplo 7. Como poliol se utilizó el polipropilenglicol Acclaim® 4200 de Bayer con un índice OH de 28,5 mg de KOH/g. Como tamiz molecular se utilizó Purmol® 13 de Zeochem Europe (en forma activada). Como catalizador amínico se utilizó DABCO® 33-LV de Air Products,

Ejemplo	12	13	14	15	16 (Comp.)
Componente K1:					
Aceite de ricino	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Poliol	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Aldimina	A-2 5,0	A-3 5,0	A-4 5,0	A-5 5,0	A-6 5,0
Greda	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0
Tamiz molecular	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Catalizador amínico	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Catalizador ácido	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Componente K2:	31,7	31,4	25,9	32,9	25,0

Tabla 3: composición de los ejemplos 12 a 16

Las composiciones mezcladas así obtenidas (pegamentos) se ensayaron esencialmente de la misma manera que se describió para el ejemplo 7. En lugar de la dureza Shore D se midió sin embargo la dureza Shore A; la resistencia a la tracción, alargamiento de rotura o el módulo E se ensayaron en películas con un espesor de capa de 3 mm y con una velocidad de tracción de 200 mm/min, y el módulo E se midió con 0,5-5,0% de alargamiento. Los resultados de estos ensayos se exponen en la tabla 4.

Ejemplo	12	13	14	15	16
---------	----	----	----	----	----

					(comp.)
Tiempo abierto	bueno	bueno	bueno	Bueno	bueno
Ausencia de adhesividad [min]	60	25	30	50	105
Shore A después de 8 horas	20	39	33	33	12
Shore A después de 1 día	54	57	52	54	45
Shore A después de 2 días	58	59	56	57	52
Shore A después de 3 días	61	62	59	60	56
Shore A después de 7 días	62	63	60	61	58
Shore A atemperado	64	60	60	60	62
Resistencia a la tracción [MPa]	2,1	2,0	2,2	1,2	1,6
Alargamiento de rotura [%]	100	115	100	95	75
Módulo E [MPa]	3,6	2,2	4,3	2,0	3,7
Formación de burbujas	ninguna	ninguna	ninguna	Ninguna	ninguna
Olor	ninguno	ninguno	ninguno	Ninguno	ninguno

Tabla 4: Propiedades de los ejemplos 12 a 16.

A partir de la tabla 4 se puede ver que los pegamentos conformes a la invención de los ejemplos 12 a 15 presentan un tiempo abierto suficientemente largo para la elaboración, un endurecimiento rápido y sin formación de burbujas, así como una elevada resistencia a la tracción y un elevado módulo E. Los pegamentos de los ejemplos 13 y 14 presentan una velocidad de endurecimiento particularmente elevada; en el caso del pegamento del ejemplo 13 hay que atribuir esto posiblemente al efecto catalítico adicional de los grupos amino terciarios en la parte aldehído de la aldimina **A-3**, mientras en el caso del pegamento del ejemplo 14 posiblemente la elevada funcionalidad OH de la aldimina **A-4** es corresponsable de la rápida constitución de solidez.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene

a) al menos una aldimina **A** de la fórmula (I),



5 en donde n representa 2 ó 3 ó 4,

E representa, o bien un radical hidrocarburo divalente con 3 a 20 átomos de carbono, o junto con R¹¹ representa un radical hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, conteniendo E eventualmente heteroátomos en forma de éter-oxígeno o nitrógeno amínico terciario.

10 Y representa un radical orgánico n-valente con 6 a 30 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente átomos de nitrógeno y/u de oxígeno en forma de grupos amino terciarios, grupos éter, éster, carbonato, amida, uretano o urea,

X representa O ó S ó N-R¹⁰ ó N-R¹¹, en donde

R¹⁰ representa un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, el cual eventualmente presenta al menos un grupo éster de ácido carboxílico, un grupo nitrilo, nitro, éster de ácido fosfónico, sulfona o éster de ácido sulfónico, y

15 R¹¹ junto con E representa un radical hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, el cual contiene eventualmente heteroátomos en forma de éter-oxígeno o nitrógeno amínico terciario; y

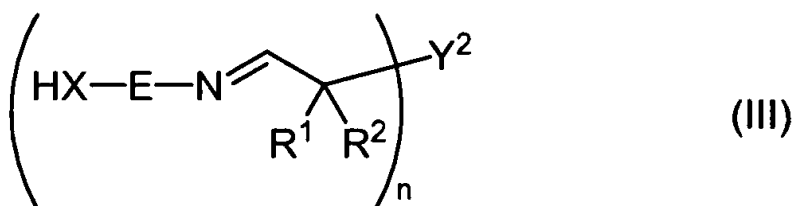
b) al menos un poliisocianato **P**.

2. Composición conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque la aldimina **A** presenta la fórmula (II),



20 en donde Y¹ representa un radical arilo o heteroarilo n-valente, sustituido o no sustituido, el cual presenta un tamaño de anillo de 5 a 8, preferentemente 6 átomos;

3. Composición conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque la aldimina **A** presenta la fórmula (III),



25 en donde

R¹ y R² representan, o bien

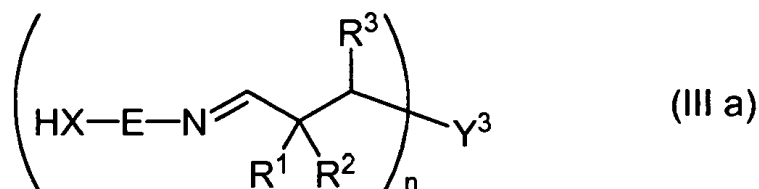
en cada caso independientemente entre sí, un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono,

o

30 junto con un radical hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de carbono, representan la parte de un anillo carbocíclico con 5 a 8, preferentemente 6 átomos de carbono, eventualmente sustituido;

Y^2 representa un radical orgánico n-valente con 1 a 24 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente átomos de nitrógeno y/u de oxígeno en forma de grupos amino terciarios, grupos éter, éster, carbonato, amida, uretano o urea.

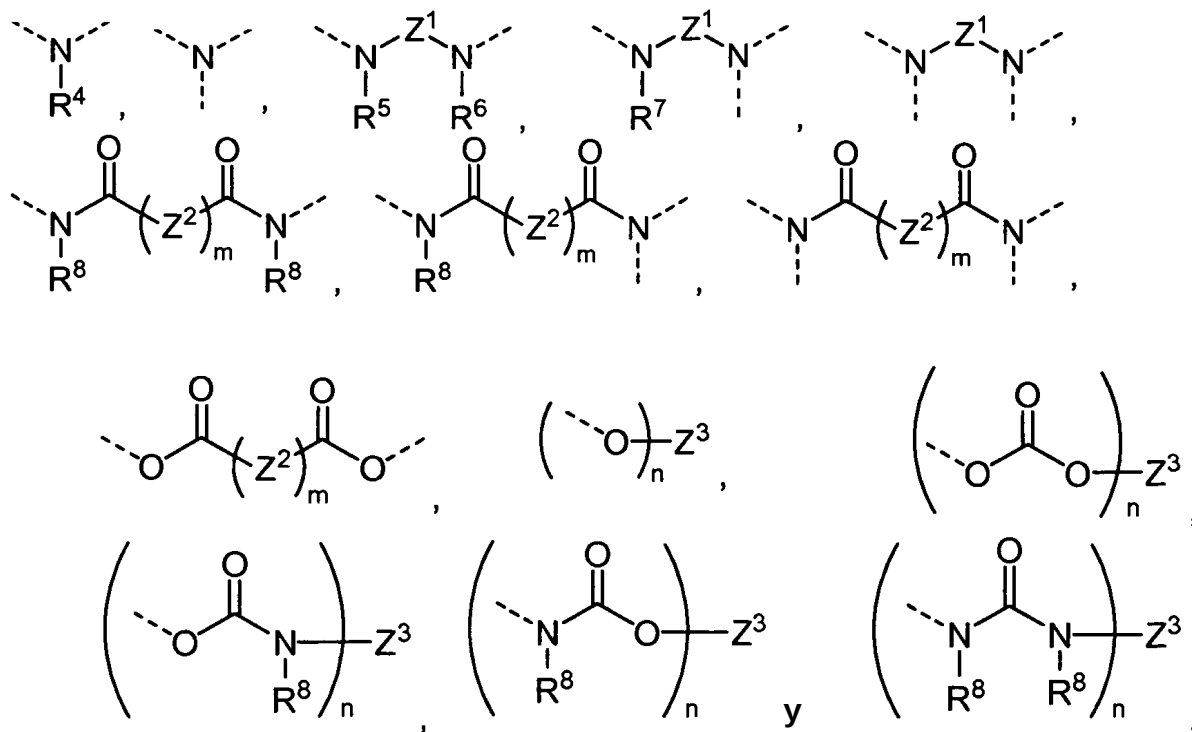
4. Composición conforme a la reivindicación 3, caracterizada porque la aldmina **A** presenta la fórmula (III a),



5

en donde R^3 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo, arilalquilo o alcóxicarbonilo con 1 a 12 átomos de carbono;

Y^3 representa un radical n-valente, el cual se selecciona del grupo constituido por



10

en donde

m representa 0 ó 1;

15

Z^1 representa, o bien un grupo carbonilo o un radical alquileo con 2 a 15 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente al menos un grupo éter;

Z^2 representa un radical hidrocarburo divalente con 1 a 15 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente al menos un grupo éter, carbonilo o carboxilo;

Z^3 representa un radical hidrocarburo n-valente con 2 a 15 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente al menos un grupo éter o carbonilo;

20

R^4 representa un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 20 átomos de carbono;

R^5 y R^6 representan, o bien independientemente entre sí, en cada caso un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con

1 a 12 átomos de carbono,

o, para el caso en que Z^1 represente un grupo carbonilo, representan independientemente entre si, en cada caso un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono;

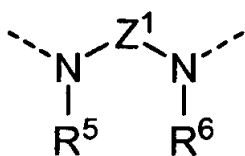
5 o representan juntos un radical alquilenos con 2 a 20 átomos de carbono, el cual junto con N-Z'-N forma un anillo con 5 a 12 miembros y el cual presenta eventualmente al menos un grupo éter:

R^7 representa, o bien un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 15 átomos de carbono;

o para el caso en que Z^1 represente un grupo carbonilo, representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 15 átomos de carbono;

y R^8 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 8 átomos de carbono.

10 5. Composición conforme a la reivindicación 4, caracterizada porque Y^3 representa el radical



15 6. Composición conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la aldmina de la fórmula (I) se puede obtener por la reacción de al menos una amina **B** de la fórmula (IV) con al menos un polialdehído **ALD** de la fórmula (V).



20 y la amina **B** de la fórmula (IV) se elige del grupo constituido por 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol u homólogos superiores de ellos, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxietilbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina u homólogos superiores de ellos, 3-(2-hidroxietoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)-propilamina, 3-(6-hidroxihexiloxi)-propilamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,3-propanodiamina, N-dodecil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, N-cocoalquil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-sojaalquil-1,3-propanodiamina, N-seboalquil-1,3-propanodiamina y N-(alquil C_{16-22})-1,3-propanodiamina.

25 7. Composición conforme a una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición es de dos componentes y se compone del componente **K1** que contiene

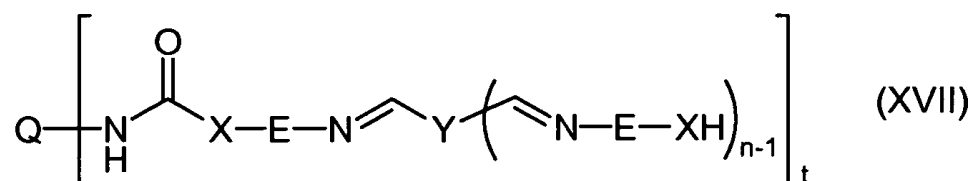
a) al menos una aldmina **A** de la fórmula (I) y

b) al menos una sustancia **RS**, la cual presenta al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato, y/o agua, y del componente **K2** el cual contiene

30 c) al menos un poliisocianato **P**.

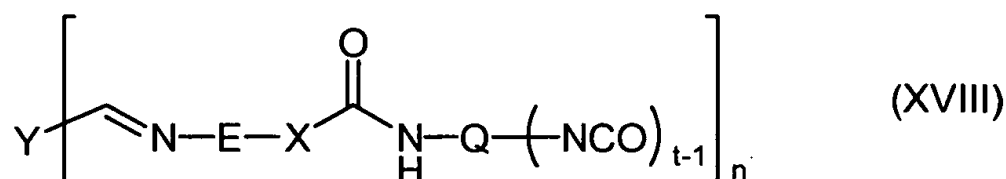
8. Producto de adición **AV** obtenido por la reacción de una aldmina **A** de la fórmula (I) con un poliisocianato **P**, como los que están presentes en una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Producto de adición conforme a la reivindicación 8, caracterizado porque el producto de adición **AV** presenta la fórmula (XVII)



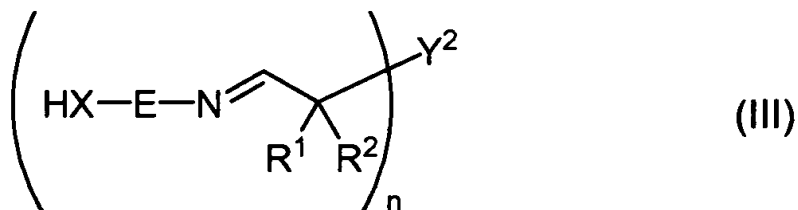
en donde Q representa el radical de un poliisocianato P después de la separación de t grupos isocianato y t representa 2 ó 3, especialmente 2.

- 5 **10.** Producto de adición conforme a la reivindicación 8, caracterizado porque el producto de adición AV presenta la fórmula (XVIII)



en donde Q representa el radical de un poliisocianato P después de la separación de t grupos isocianato y t representa 2 ó 3, especialmente 2.

- 10 **11.** Aldimina de la fórmula (III)



en donde

R¹ y R² representan, o bien

en cada caso independientemente entre sí, un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono,

- 15 o junto con un radical hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de carbono, representan la parte de un anillo carbocíclico con 5 a 8, preferentemente 6 átomos de carbono, eventualmente sustituido;

Y² representa un radical orgánico n-valente con 1 a 24 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente átomos de nitrógeno y/o de oxígeno en forma de grupos amino terciarios, éter, éster, carbonato, amida, uretano o urea;

- 20 E representa, o bien un radical hidrocarburo divalente con 3 a 20 átomos de carbono, o junto con R¹¹ representa un radical hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, conteniendo E eventualmente heteroátomos en forma de éter-oxígeno o nitrógeno amínico terciario.

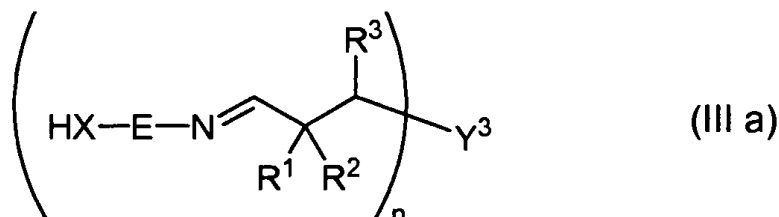
X representa O ó S ó N-R¹⁰ ó N-R¹¹, en donde

- 25 R¹⁰ representa un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, el cual eventualmente presenta al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrilo, nitro, éster de ácido fosfónico, sulfona o éster de ácido sulfónico, y

R¹¹ junto con E representa un radical hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, el cual contiene eventualmente heteroátomos en forma de éter-oxígeno o nitrógeno amínico terciario; y

n representa 2 ó 3 ó 4.

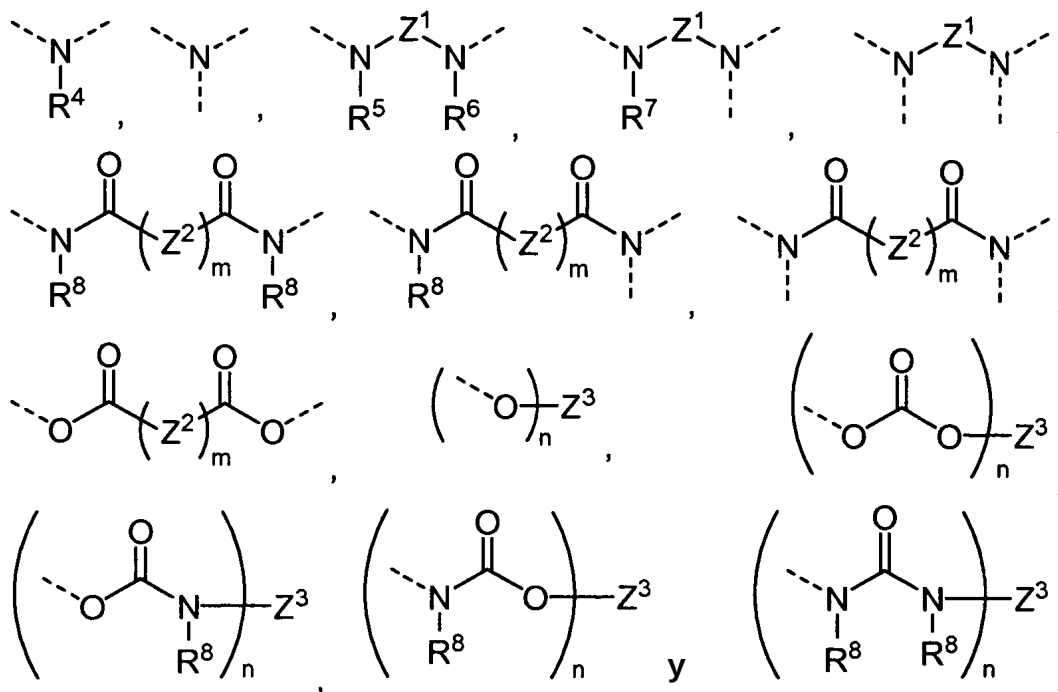
12. Aldimina conforme a la reivindicación 11, caracterizada porque la aldimina presenta la fórmula (III a)



en donde

5

Y³ representa un radical n-valente, el cual se selecciona del grupo constituido por



10 en donde

m representa 0 ó 1;

Z¹ representa, o bien un grupo carbonilo o un radical alquileo con 2 a 15 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente al menos un grupo éter;

15

Z³ representa un radical hidrocarburo n-valente con 2 a 15 átomos de carbono, el cual presenta eventualmente al menos un grupo éter o carbonilo;

R⁴ representa un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 20 átomos de carbono;

20

o, para el caso en que Z^1 represente un grupo carbonilo, representan independientemente entre si, en cada caso un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 12 átomos de carbono;

o representan juntos un radical alquileo con 2 a 20 átomos de carbono, el cual junto con N-Z'-N forma un anillo con 5 a 12 miembros y el cual presenta eventualmente al menos un grupo éter:

5 R^7 representa, o bien un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 15 átomos de carbono;

o para el caso en que Z^1 represente un grupo carbonilo, representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 15 átomos de carbono; y

R^8 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 8 átomos de carbono.

13. Procedimiento para el encolado de un sustrato **S1** con un sustrato **S2**, que abarca las etapas:

10 i) aplicación de una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7 sobre un sustrato **S1**;

ii) puesta en contacto de la composición aplicada con un sustrato **S2** dentro del tiempo abierto de la composición;

ó

i') aplicación de una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7 sobre un sustrato **S1** y sobre un sustrato **S2**;

15 ii') puesta en contacto, entre sí, de la composición aplicada dentro del tiempo abierto de la composición; estando constituido el sustrato **S2** del mismo material o de un material diferente que el sustrato **S1**.

14. Utilización de una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7 como pegamento, material de sellado, pastas de relleno, revestimiento, recubrimiento de pavimentos, pintura, laca o imprimación.

20 15. Composición endurecida obtenida a partir de una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7 y humedad.