

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 320**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/12** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04817206 .8**  
96 Fecha de presentación: **15.10.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1678230**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.07.2006**

54 Título: **Composición de poliuretano de dos componentes con una alta resistencia mecánica temprana**

30 Prioridad:  
**15.10.2003 EP 03023340**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.04.2012**

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

72 Inventor/es:  
**BURCKHARDT, Urs y  
KISLIG, Stefan**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 378 320 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 de dos componentes con una alta resistencia mecánica temprana.

Sector técnico

- 5 El invento se refiere a unas composiciones de poliuretanos de dos componentes, que son apropiadas como pegamentos pastosos, materiales de estanqueidad y revestimientos, con un largo período de tiempo disponible para la elaboración, una alta resistencia mecánica temprana, un endurecimiento rápido y exento de burbujas, una buena adhesión y una pequeña formación de olor al realizar el endurecimiento, que se compone de un primer componente **A** con grupos isocianato y de un segundo componente **B**, que contiene agua y por lo menos una polialdimina.

Estado de la técnica

- 10 Las composiciones de poliuretanos se emplean, entre otros usos, para diferentes tipos de pegamientos, aislamientos, hermetizaciones y revestimientos. Especialmente, ellas son apropiadas para pegamientos, aislamientos o hermetizaciones, que exigen una elasticidad de la unión por pegamiento. Las composiciones de poliuretanos para pegamientos elásticos son usualmente unas masas pastosas y se emplean como sistemas de un sólo componente o de dos componentes.

- 15 Un pegamento idóneo para la práctica debe disponer de algunas propiedades especiales. Por un lado, debe de garantizar un período de tiempo disponible para la elaboración suficientemente largo (período de tiempo de vida útil y período de tiempo abierto), para que el usuario tenga suficiente tiempo para aplicar el pegamento en los sitios deseados, luego colocar las piezas constructivas que se han de pegar y situar a éstas correctamente. Por otro lado, la constitución de resistencia mecánica del pegamento debe de efectuarse con rapidez, puesto que para ciertos usos es necesario que la unión por pegamiento pueda ser sometida a una carga mecánica ya poco tiempo después de la aplicación, por ejemplo puesto que las piezas constructivas pegadas deben de ser transportadas a otro sitio, o puesto que se debe eliminar una eventual fijación. Con el fin de hacer posibles tales cargas tempranas sobre la unión por pegamiento, el pegamento debe de tener una alta resistencia mecánica temprana, es decir que la unión por pegamiento puede ser cargada hasta un cierto grado, todavía antes de que se haya efectuado totalmente el endurecimiento. Esto condiciona también que el pegamento, paralelamente a la rápida constitución de resistencia mecánica, también ha de constituir rápidamente una buena adhesión a las piezas constructivas pegadas, puesto que sólo entonces la unión por pegamiento puede ser sometida a cargas. A continuación, el pegamento debe de endurecerse rápidamente y sin la formación de burbujas para conseguir su resistencia mecánica final, de manera tal que la unión elástica por pegamiento se pueda cargar totalmente lo más pronto que sea posible. Por lo demás, un pegamento idóneo para la práctica no debe de causar inmisiones de olores fuertes o desagradables de ningún tipo. En particular, en el caso de usos para pegamentos en el interior de recintos cerrados, por ejemplo en la zona interior de edificios o de vehículos, es tolerable a lo sumo un pequeño olor de los materiales empleados, puesto que el uso del objeto terminado de elaborar dentro de un período de tiempo razonable es dificultado e incluso imposibilitado a causa de unas inmisiones de olores fuertes.

- 35 Los pegamentos de poliuretanos de un sólo componente no son en general apropiados para unos usos, que presuponen una alta resistencia mecánica temprana de la unión por pegamiento. Condicionado por el proceso de endurecimiento mediante la humedad procedente del aire, el endurecimiento y por consiguiente la constitución de resistencia mecánica del pegamento de un sólo componente resultan demasiado lentos/as, puesto que la humedad necesaria para la reacción de endurecimiento debe de difundirse desde el exterior a través de las capas - que se van haciendo crecientemente más gruesas - del material endurecido. Además, los pegamentos de poliuretanos de un sólo componente que se endurecen rápidamente, tienden con frecuencia a la formación de burbujas durante el endurecimiento, lo cual perturba considerablemente la capacidad de aguante de carga de la unión por pegamiento.

- 45 Unos períodos de tiempo de endurecimiento esencialmente más cortos se consiguen con unos pegamentos de poliuretanos de dos componentes. Sin embargo, la dificultad consiste allí en encontrar una composición que, después de la mezcladura de ambos componentes, presente en primer lugar un período de tiempo disponible para la elaboración relativamente largo, pero luego constituya una resistencia mecánica temprana alta y se endurezca rápidamente. Un rápido endurecimiento se puede conseguir endureciendo un componente que contiene isocianatos con un componente que contiene poliaminas. Esta reacción es, sin embargo, usualmente tan rápida que resulta difícil de conseguir un período de tiempo disponible para la elaboración manejable. Con el fin de frenar algo la alta reactividad de las poliaminas con los grupos isocianato, existen diferentes puntos de partida. Se pueden emplear por ejemplo unas aminas especiales, por ejemplo que tienen grupos amino aromáticos y/o impedidos estéricamente y/o secundarios. Tales aminas especiales tienen sin embargo ciertas desventajas. Las aminas aromáticas, por ejemplo, no son inocuas toxicológicamente, y las aminas impedidas estéricamente o las aminas que tienen grupos amino secundarios son por lo general caras, conducen en parte a unos productos con propiedades mecánicas disminuidas y con frecuencia siempre son demasiado reactivas, en particular en combinación con los grupos isocianato aromáticos reactivos.

- 55 Una posibilidad adicional de la deceleración es la adición de polialdiminas a poliaminas en el componente endurecedor, tal como se describe en los documentos de patentes de los EE.UU. US 4.108.842 o US 4.895.883.

El documento US 3.932.357 describe una deceleración adicional, al emplearse una aldimina como componente endurecedor.

Finalmente en el documento US 3.420.800 se describen unos poliuretanos, que contienen poliisocianatos y bisaldiminas y que se endurecen mediante agua.

- 5 En todos estos documentos de patentes, se utilizan predominantemente aldehídos, que causan un intenso olor al efectuar la aplicación de los respectivos sistemas.

Hasta ahora no se conocen composiciones de poliuretanos de dos componentes que tengan un largo período de tiempo disponible para la elaboración, una alta resistencia mecánica temprana, un endurecimiento rápido y exento de burbujas, una buena adhesión y una pequeña formación de olor al realizar el endurecimiento, que se compongan de un primer componente **A** con grupos isocianato y de un segundo componente **B**, que contenga agua y por lo menos una polialdimina.

#### Exposición del invento

Es una misión del presente invento poner a disposición una composición de poliuretano de dos componentes, que tenga un largo período de tiempo disponible para la elaboración, una alta resistencia mecánica temprana, un endurecimiento rápido y exento de burbujas, una buena adhesión y una pequeña formación de olor al realizar el endurecimiento.

De modo sorprendente, se encontró que esto se puede conseguir mediante una composición de poliuretano de dos componentes, en la cual el primer componente **A** contiene por lo menos un prepolímero de poliuretano con grupos extremos isocianato, que se prepara a partir de por lo menos un poliisocianato y de por lo menos un polioliol, y en el que el que el segundo componente **B** contiene agua y por lo menos una polialdimina, que es obtenible a partir de por lo menos una poliamina que tiene grupos amino primarios alifáticos y de por lo menos un aldehído, siendo este aldehído pobre en olor.

Con una tal composición de poliuretano de dos componentes se pueden formular por ejemplo pegamentos pastosos para pegamientos elásticos, aislamientos y hermetizaciones, que tienen un largo período de tiempo disponible para la elaboración, una alta resistencia mecánica temprana, un endurecimiento rápido y exento de burbujas, una buena adhesión y una pequeña formación de olor al realizar el endurecimiento.

Una tal composición de poliuretano de dos componentes presenta otra propiedad interesante. Con el mismo primer componente **A** se pueden obtener, solamente por variación del segundo componente **B**, con poco gasto, unos pegamentos con diferentes propiedades mecánicas, a saber adaptando la poliamina, utilizada para la preparación de la polialdimina en el segundo componente **B**, a los respectivos requisitos. Para el fabricante de pegamentos esta ventaja tiene una importancia decisiva. Por el hecho de que el primer componente **A** permanece el mismo para diferentes pegamientos con diferentes propiedades mecánicas, desaparece un gran gasto para la preparación y el envasado de un gran número de primeros componentes **A**, cuya manipulación, a causa de la alta sensibilidad frente a la humedad, es mucho más costosa que lo que ocurre para el segundo componente **B**. Con la composición de poliuretano que se ha descrito se pueden cubrir con poco gasto unos requisitos modificados o nuevos en lo que se refiere a la velocidad de endurecimiento, a la resistencia a la tracción, al alargamiento de rotura y al módulo de elasticidad, mediante el recurso de que un primer componente **A** ya presente se combina con un segundo componente **B** que ha sido optimizado para los nuevos requisitos.

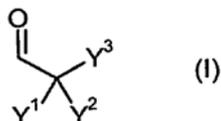
Mediante la utilización de unas polialdiminas especiales en el segundo componente **B**, obtenibles a partir de por lo menos una poliamina que tiene grupos amino primarios alifáticos y de por lo menos un aldehído pobre en olor, se obtienen unas composiciones de poliuretanos con una pequeña formación de olor durante o después del endurecimiento total. De esta manera, las composiciones de poliuretanos descritas son apropiadas también para usos en recintos cerrados, tal como por ejemplo en la zona interior de edificios o vehículos.

Mediante la combinación de una polialdimina y agua en el segundo componente **B** se consigue un comportamiento óptimo de reactividad en común con el primer componente **A**. De este modo, se obtienen unas composiciones de poliuretanos, que se distinguen por un largo período de tiempo disponible para la elaboración, una alta resistencia mecánica temprana y un endurecimiento rápido exento de burbujas.

Con ayuda del presente invento es posible adicionalmente formular un sistema de productos de dos componentes constituido a modo de caja de construcciones (de manera modular) que se componga de un primer componente universal **A** y de una gama de diferentes segundos componentes **B**. Con uno de tales sistemas se pueden obtener de una manera sencilla composiciones de poliuretanos con unos períodos de tiempo disponibles para la elaboración diversamente largos, unas resistencias mecánicas tempranas, unas velocidades de endurecimiento, una formación de olor diversamente pronunciada al realizar el endurecimiento y diferentes propiedades mecánicas.

Vía para realizar el invento

- 5 El presente invento se refiere a una composición de poliuretano de dos componentes, que se compone de un primer componente **A** que contiene por lo menos un prepolímero de poliuretano **A1** con grupos extremos isocianato, preparado a partir de por lo menos un primer poliisocianato y de por lo menos un polioliol, y a partir de un segundo componente **B** que contiene agua y por lo menos una polialdimina **B1**, que es obtenible a partir de por lo menos una poliamina **PA** que tiene grupos amino primarios alifáticos y de por lo menos un aldehído **ALD** pobre en olor, de acuerdo con la fórmula (I) o la fórmula (II)



- 10 **Y<sup>1</sup>** e **Y<sup>2</sup>** representan en este caso o bien, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un radical orgánico; o ellos forman en común un anillo carbocíclico o heterocíclico, que tiene un tamaño del anillo comprendido entre 5 y 8, preferiblemente de 6, átomos.

**Y<sup>3</sup>** representa o bien un grupo alquilo sustituido o no sustituido, que tiene por lo menos un heteroátomo;

o representa un grupo alquilo o alquilenos ramificado o no ramificado con por lo menos 10 átomos de C;

- 15 o representa un grupo arilo o arilalquilo sustituido o no sustituido;

o representa  $\text{O-R}^1$  o  $\text{O-C-R}^1$  o  $\text{C-O-R}^1$  o  $\text{C-R}^1$ ,

representando **R<sup>1</sup>** a su vez un grupo arilo, arilalquilo o alquilo con lo por lo menos 3 átomos de C y estando en cada caso sustituido o sin sustituir.

- 20 **Y<sup>4</sup>** representa o bien un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido que tiene un tamaño del anillo comprendido entre 5 y 8, preferiblemente de 6, átomos;

o representa  $\text{C-R}^2$ , con **R<sup>2</sup>** = alquilo, hidroxilo o alcoxi;

o representa un grupo alquilenos o arilalquilenos sustituido o no sustituido con por lo menos 6 átomos de C.

Como "poli" en los términos "polialdimina", "polioliol", "poliisocianato" y "poliamina" se entienden en el presente documento unas moléculas que formalmente contienen dos o más de los respectivos grupos funcionales.

- 25 El concepto de "poliuretano" abarca en el presente documento todos los polímeros que se preparan de acuerdo con el procedimiento de poliadición con un diisocianato. Esto incluye también aquellos polímeros que están casi o totalmente exentos de grupos uretanos, tales como poliéteres-poliuretanos, poliésteres-poliuretanos, poliéteres-poliureas, poliureas, poliésteres-poliureas, poliisocianuratos, policarbodiimidas, etc.

- 30 El concepto de "poliamina que tiene grupos amino primarios alifáticos" designa en el presente documento siempre a unos compuestos que formalmente contienen dos o más grupos  $\text{NH}_2$ , que están unidos a un radical alifático, cicloalifático o arilalifático. Ellos se diferencian de esta manera de las aminas aromáticas, en las que los grupos amino están unidos directamente a un radical aromático, tal como por ejemplo en la anilina o la 2-amino-piridina.

- 35 Como una sustancia "pobre en olor" y una sustancia "con una pequeña formación de olor" se entiende, sin establecer diferencias, una sustancia cuyo olor se puede percibir, es decir oler, por individuos humanos solamente en pequeña medida, que por lo tanto tampoco tiene ningún intenso olor tal como, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, isobutiraldehído, o disolventes tales como acetona, metil-etil-cetona o metil-isobutil-cetona, y no percibiéndose este pequeño olor como desagradable o repugnante por la mayor parte de los individuos humanos.

Como una sustancia “exenta de olor” se entiende una sustancia que no se puede oler por la mayor parte de los individuos humanos, y que por lo tanto no tiene ningún olor perceptible.

5 La composición de poliuretano de dos componentes conforme al invento contiene en el primer componente **A** por lo menos un prepolímero de poliuretano **A1** con grupos extremos isocianato, preparado a partir de por lo menos un poliisocianato y de por lo menos un poliol.

Esta reacción puede efectuarse mediante el recurso de que se llevan a reacción el poliol y el poliisocianato con procedimientos usuales, por ejemplo a unas temperaturas de 50 °C hasta 100 °C, eventualmente mediando utilización conjunta de unos catalizadores apropiados, siendo dosificado el poliisocianato de tal manera que sus grupos isocianato estén presentes en un exceso estequiométrico en relación con los grupos hidroxilo del poliol. El exceso de poliisocianato se escoge de tal manera que en el prepolímero de poliuretano **A1** resultante quede, después de la reacción de todos los grupos hidroxilo del poliol, un contenido de grupos isocianato libres de 0,1 a 15 % en peso, de manera preferida de 0,5 a 5 % en peso, referido a todo el prepolímero de poliuretano **A1**. Eventualmente, el prepolímero de poliuretano **A1** se puede preparar mediando utilización conjunta de agentes plastificantes, no conteniendo los agentes plastificantes utilizados ningún grupo reactivo frente a los isocianatos.

15 Como polioles para la preparación del prepolímero de poliuretano **A1** se pueden emplear, por ejemplo, los siguientes polioles usuales en el comercio o mezclas arbitrarias de ellos:

- poli(oxialquilen)polioles, también denominados poliéter-polioles, que son productos de polimerización de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno, 1,2- o 2,3-óxido de butileno, tetrahidrofurano o mezclas de ellos, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora que tiene dos o más átomos de hidrógeno activos, tal como por ejemplo agua, amoníaco o compuestos con varios grupos OH o NH, tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, di(etilenglicol), tri(etilenglicol), los di(propilenglicoles) y tri(propilenglicoles) isómeros, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilol-etano, 1,1,1-trimetilol-propano, glicerol, anilina, así como mezclas de los compuestos antes mencionados. Se pueden emplear tanto poli(oxialquilen)polioles, que tienen un bajo grado de insaturación (medido de acuerdo con la norma ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), preparados por ejemplo con ayuda de los denominados catalizadores complejos de cianuros metálicos dobles (catalizadores DMC = acrónimo de Double Metal Cyanide) así como también poli(oxialquilen)polioles que tienen un grado de insaturación más alto, preparados por ejemplo con ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH o alcoholatos de metales alcalinos.

Son especialmente apropiados unos poli(oxialquilen)dioles o poli(oxialquilen)trioles, en particular unos poli(oxipropilen)dioles o poli(oxipropilen)trioles.

Son especialmente apropiados unos poli(oxialquilen)dioles o poli(oxialquilen)trioles con un grado de insaturación más bajo que 0,02 mEq/g y con un peso molecular situado en el intervalo de 1.000 a 30.000 g/mol, así como unos poli(oxipropilen)-dioles y -trioles con un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol. Por los conceptos de “peso molecular” o “peso molar” se entiende en el presente documento siempre la media ponderada del peso molecular  $M_n$ .

Son asimismo especialmente apropiados los poli(oxipropilen)-dioles o -trioles denominados “rematados en un extremo con OE” (rematados en un extremo con óxido de etileno). Estos últimos son unos poli(oxipropilen)-poli(oxietilen)-polioles especiales, que se obtienen por ejemplo mediante el recurso de que unos poli(oxipropilen)polioles puros, después, de la terminación de la polipropoxilación, son alcoxilados con óxido de etileno y de esta manera tienen grupos hidroxilo primarios.

- Polibutadienos con funciones hidroxil

- Poliéster-polioles, preparados por ejemplo a partir de alcoholes desde divalentes hasta trivalentes, tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, di(etilenglicol), 1,2-propanodiol, di(propilenglicol), 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilol-propano o mezclas de los alcoholes antes mencionados con ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos o ésteres, tales como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hexahidroftálico, o mezclas de los ácidos antes mencionados, así como poliéster-polioles obtenidos de partir de lactonas tales como por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona.

50 - Policarbonato-polioles, tal como son accesibles por reacción, por ejemplo, de los alcoholes arriba mencionados - empleados para la constitución de los poliéster-polioles - con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno,

- poliacrilato- y polimetacrilato-polioles.

55 Estos polioles mencionados tienen un peso molecular medio de 250 a 30.000 g/mol y una funcionalidad OH media situada en el intervalo de 1,6 a 3.

De manera adicional a estos polioles mencionados, se pueden utilizar conjuntamente en el caso de la preparación del prepolímero de poliuretano **A1** alcoholes di- o multivalentes de bajo peso molecular, tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, di(etilenglicol), tri(etilenglicol), los di(propilenglicoles), y tri(propilenglicoles) isómeros, los butanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol y undecanodiol isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexano-dimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetilol-etano, 1,1-trimetilol-propano, glicerol, pentaeritritol, alcoholes de azúcares y otros alcoholes de valencia más alta, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- y multivalentes antes mencionados, así como mezclas de los alcoholes antes mencionados.

Para la preparación del prepolímero de poliuretano **A1** se utilizan poliisocianatos usuales en el comercio. Como ejemplos se han de mencionar los siguientes poliisocianatos óptimamente conocidos en la química de los poliuretanos:

2,4- y 2,6-toluidiisocianato (TDI) y mezclas arbitrarias de estos isómeros, 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), los difenilmetanodiisocianatos isómeros de posición, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianato-benceno, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2-metil-pentametil-1,5-diisocianato, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 1,12-dodecametilendiisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato y mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isoforonadiisocianato o IPDI), perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetanodiisocianato (HMDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetil-ciclohexano (TMCDI), m- y p-xililendiisocianato (XDI), 1,3- y 1,4-tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, así como oligómeros y polímeros de los isocianatos antes mencionados, así como mezclas arbitrarias de los isocianatos antes mencionados. Se prefieren especialmente MDI, TDI, HDI y IPDI.

El primer componente **A** tiene la capacidad de endurecerse también a solas, es decir sin ningún contacto con el segundo componente **B**. Los grupos isocianato del primer componente **A** pueden reaccionar con la humedad, por ejemplo procedente del aire, y de esta manera pueden endurecer al polímero, de manera análoga a la de una composición de poliuretano de un sólo componente que se endurece por humedad. Caso de que se desee, la reacción de los grupos isocianato con agua puede ser acelerada adicionalmente, añadiendo al primer componente **A** un catalizador apropiado. Como catalizadores son apropiados, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño, tales como dilaurato de dibutil-estaño, dicloruro de dibutil-estaño, di(acetilacetato) de dibutil-estaño, compuestos orgánicos de bismuto o compuestos complejos de bismuto, o compuestos que contienen grupos amino tales como por ejemplo 2,2'-dimorfolino-dietiléter.

En el segundo componente **B** la composición de poliuretano de dos componentes conforme al invento contiene agua y por lo menos una polialdimina **B1**.

La polialdimina **B1** se puede preparar a partir de por lo menos una poliamina **PA** que tiene grupos amino primarios alifáticos y de por lo menos un aldehído **ALD** mediante una reacción de condensación mediando separación de agua. Tales reacciones de condensación son óptimamente conocidas y se describen, por ejemplo, en la obra Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie" [Métodos de la química orgánica], volumen XI/2, páginas 73 y siguientes. Se trata en este caso de reacciones en equilibrio, estando situado el equilibrio predominantemente por el lado de la polialdimina. Esto quiere decir que al mezclar una poliamina que tiene grupos amino primarios alifáticos con por lo menos una cantidad estequiométrica de un aldehído, se forma espontáneamente la correspondiente polialdimina, independientemente de que el agua separada durante la reacción sea eliminada o no desde la mezcla de reacción.

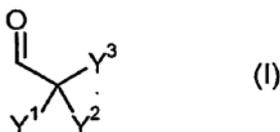
Como poliaminas **PA** que tienen grupos amino primarios alifáticos para la preparación de la polialdimina **B1** entran en cuestión las poliaminas conocidas en la química de los poliuretanos, tal como se utilizan, entre otras cosas, para poliuretanos de dos componentes. Como ejemplos se han de mencionar los siguientes:

etilendiamina, 1,2- y 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3- y 1,4-butanodiamina, 1,3- y 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina y mezclas de ellas, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, metil-bis-(3-amino-propil)amina, 1,5-diamino-2-metil-pentano (MPMD), 1,3-diaminopentano (DAMP), 2,5-dimetil-1,6-hexametilendiamina, poliaminas cicloalifáticas tales como 1,2-, 1,3- y 1,4-diamino-ciclohexano, bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, bis(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etil-ciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-dimetil-ciclohexil)-metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (= isoforonadiazina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diamino-ciclohexano y mezclas de ellos, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)-ciclohexano, 1-ciclohexilamino-3-amino-propano, 2,5(2,6)-bis(aminometil)-biciclo[2.2.1]-heptano (NBDA), preparado por Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-bis(aminometil)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetil-ciclohexano (TMCD), 3,9-bis-(3-amino-propil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]undecano, 1,3- y 1,4-xililendiamina, poliaminas alifáticas que contienen grupos de éteres, tales como bis-(2-amino-etil)-éter, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina y oligómeros superiores de ellas, poli(oxialquilen)-poliaminas que tienen teóricamente dos o tres grupos amino, obtenibles por ejemplo bajo el nombre de Jeffamine® (preparadas por Huntsman Chemicals), así como mezclas de las poliaminas antes mencionadas.

5 Unas preferidas poliaminas **PA** son 1,6-hexametilendiamina, MPMD, DAMP, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametilendiamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, IPDA, 1,3- y 1,4-xililendiamina, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano, bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano, 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diamino-ciclohexano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetil-ciclohexano, poli(oxialquilen)-poliaminas que tienen teóricamente dos o tres grupos amino, en particular Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400 y Jeffamine® T-403, así como en particular mezclas de dos o más de las poliaminas antes mencionadas.

10 La polialdimina **B1** contenida en la composición conforme al invento, es obtenible a partir de por lo menos una poliamina **PA** que tiene grupos amino primarios alifáticos y a partir de por lo menos un aldehído **ALD**, siendo este aldehído pobre en olor. Una característica esencial del invento consiste en que el aldehído es pobre en olor.

En una primera forma de realización se utilizan aldehídos **ALD** de la siguiente fórmula (I):



**Y<sup>1</sup>** e **Y<sup>2</sup>** representan por una parte, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un radical orgánico.

15 Por otra parte **Y<sup>1</sup>** e **Y<sup>2</sup>** pueden estar unidos entre sí para formar un anillo carbocíclico o heterocíclico, que tiene un tamaño del anillo comprendido entre 5 y 8, de manera preferida de 6, átomos.

Para **Y<sup>3</sup>** se presentan cuatro posibilidades:

**Y<sup>3</sup>** puede representar un grupo alquilo sustituido o no sustituido, que tiene por lo menos un heteroátomo, en particular en la forma de un oxígeno de éter, un grupo carboxilo, un grupo de éster o un grupo hidroxilo.

20 **Y<sup>3</sup>**, sin embargo, puede representar también un grupo alquilo o alquilenos ramificado o no ramificado con por lo menos 10 átomos de C.

Además, **Y<sup>3</sup>** puede representar también un grupo arilo o arilalquilo sustituido o no sustituido.

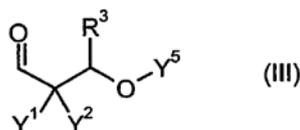
Finalmente, **Y<sup>3</sup>** puede representar también un radical de la fórmula  $O-R^1$  o  $O-C(=O)-R^1$  o  $C(=O)-R^1$  o  $C(=O)-R^1$

25 representando **R<sup>1</sup>** por su parte un grupo arilo, arilalquilo o alquilo con por lo menos 3 átomos de C, y estando en cada caso sustituido o no sustituido.

Ejemplos de compuestos según la fórmula (I) son:

30 decanal, dodecanal; éteres a base de 2-hidroxi-2-metil-propanal y de alcoholes tales como propanol, isopropanol, butanol y 2-etil-hexanol; ésteres a base de ácido 2-formil-2-metil-propiónico y de alcoholes tales como propanol, isopropanol, butanol y 2-etil-hexanol; ésteres a base de 2-hidroxi-2-metil-propanal y de ácidos carboxílicos tales como ácido butírico, ácido isobutírico y ácido 2-etil-hexanoico; aldosas tales como por ejemplo glicerol-aldehído, eritrosa o glucosa; 2-fenil-acetaldehído, 2-fenil-propionaldehído (aldehído hidratópico); así como los aldehídos expuestos a continuación como particularmente apropiados.

Son particularmente apropiados, por un lado, unos compuestos según la fórmula (III)

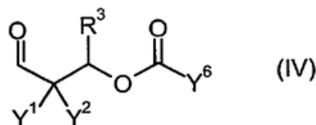


35 representando **R<sup>3</sup>** e **Y<sup>5</sup>**, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilalquilo y teniendo **Y<sup>1</sup>** e **Y<sup>2</sup>** los significados ya descritos.

40 Como ejemplos de compuestos de la fórmula (III) se deben de mencionar 3-hidroxi-pivalaldehído, 3-hidroxi-2-metil-propionaldehído, 3-hidroxi-propionaldehído, 3-hidroxi-butiraldehído, 3-hidroxi-valeraldehído; β-hidroxi-aldehídos, tal como se forman a partir de una reacción aldólica cruzada a partir de formaldehído y de aldehídos tales como 2-metil-butiraldehído, 2-etil-butiraldehído, 2-metil-valeraldehído, 2-etil-capronaldehído, ciclopentanocarboxaldehído,

ciclohexanocarboxaldehído, 1,2,3,6-tetrahidro-benzaldehído, 2-metil-3-fenil-propionaldehído, 2-fenil-propionaldehído (aldehído hidratrópico), difenil-acetaldehído; así como éteres a base de tales  $\beta$ -hidroxi-aldehídos y de alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, 2-etil-hexanol o de alcoholes grasos, tales como por ejemplo 3-metoxi- y 3-etoxi- y 3-propoxi- y 3-isopropoxi- y 3-butoxi- así como 3-(2-etil-hexoxi)-2,2-dimetil-propanal.

- 5 Son particularmente apropiados, por otro lado, unos compuestos según la fórmula (IV):



teniendo  $Y^1$ ,  $Y^2$  y  $R^3$  los significados ya descritos, y

- representando  $Y^6$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilalquilo o arilo, eventualmente con por lo menos un heteroátomo, en particular con por lo menos un oxígeno de éter, y eventualmente con por lo menos un grupo carboxilo, y eventualmente con por lo menos un grupo de éster, o una cadena de hidrocarburo lineal o ramificado, insaturado una vez o múltiples veces.

- Ejemplos de preferidos aldehídos de la fórmula (IV) son los productos de una esterificación a partir de los  $\beta$ -hidroxi-aldehídos ya mencionados, tales como 3-hidroxi-pivalaldehído, 3-hidroxi-isobutiraldehído, 3-hidroxi-propionaldehído, 3-hidroxi-butiraldehído, 3-hidroxi-valeraldehído, 2-hidroximetil-2-metil-butiraldehído, 2-hidroximetil-2-etil-butiraldehído, 2-hidroximetil-2-metil-valeraldehído, 2-hidroximetil-2-etil-hexanal, 1-hidroximetil-ciclopentano-carbaldehído, 1-hidroximetil-ciclohexano-carbaldehído, 1-hidroximetil-ciclohex-3-eno-carbaldehído, 2-hidroximetil-2-metil-3-fenil-propionaldehído, 3-hidroxi-2-metil-2-fenil-propionaldehído y 3-hidroxi-2,2-difenil-propionaldehído con ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido 2-etil-caproico y ácido benzoico, así como los aldehídos expuestos a continuación como especialmente preferidos.

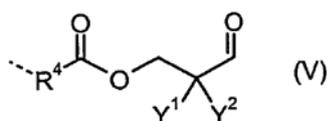
- 20 En una forma de realización especialmente preferida se utilizan unos aldehídos **ALD** de la fórmula (IV), que están exentos de olor y cuyos radicales  $R^3$  e  $Y^6$  son restringidos de la siguiente manera:

$R^3$  representa un átomo de hidrógeno, y

$Y^6$  representa, por un lado, una cadena de alquilo lineal o ramificado con 11 hasta 30 átomos de carbono, eventualmente con por lo menos un heteroátomo, en particular con por lo menos un oxígeno de éter,

- 25 o representa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificado, insaturado una vez o múltiples veces, con 11 hasta 30 átomos de carbono,

o representa un radical de la fórmula (V) o (VI)



- 30 En las fórmulas (V) y (VI)  $R^4$  representa una cadena de alquilo lineal o ramificado o cíclico con 2 hasta 16 átomos de carbono, eventualmente con por lo menos un heteroátomo, en particular con por lo menos un oxígeno de éter. o representa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificado o cíclico insaturado una vez o múltiples veces con 2 hasta 16 átomos de carbono,

y  $R^6$  representa una cadena de alquilo lineal o ramificado con 1 hasta 8 átomos de carbono, e

$Y^1$  e  $Y^2$  tienen los significados que ya se han descrito.

- 35 La línea de trazos en las fórmulas (V) y (VI) designa en cada caso al sitio de unión.

Esta forma de realización del invento hace posible preparar no solamente unas composiciones de poliuretanos con una pequeña formación de olor, sino preparar las que están totalmente sin olor perceptible. Esto es especialmente ventajoso para unos usos en el sector de interiores de edificios y vehículos.

Ejemplos de estos aldehídos de la fórmula IV, exentos de olor (= inodoros), especialmente preferidos, que en composiciones de poliuretanos no causan ningún olor perceptible, son unos productos de esterificación a base de los  $\beta$ -hidroxi-aldehídos ya mencionados, tales como 3-hidroxi-pivalaldehído, 3-hidroxi-isobutiraldehído, 3-hidroxi-propanal, 3-hidroxi-butiraldehído, 3-hidroxi-valeraldehído, 2-hidroximetil-2-metil-butiraldehído, 2-hidroximetil-2-etil-butiraldehído, 2-hidroximetil-2-metil-valeraldehído, 2-hidroximetil-2-etil-hexanal, 1-hidroximetil-ciclopentano-carbaldehído, 1-hidroximetil-ciclohexano-carbaldehído, 1-hidroximetil-ciclohex-3-eno-carbaldehído, 2-hidroximetil-2-metil-3-fenil-propionaldehído, 3-hidroxi-2-metil-2-fenil-propionaldehído y 3-hidroxi-2,2-difenil-propionaldehído, con ácidos carboxílicos tales como por ejemplo ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido aráquico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúcico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido araquidónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidroisoftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido 3,6,9-trioxa-undecanodioico y derivados similares de poli(etilenglicoles), ácidos ricinoleicos deshidrogenados, así como ácidos grasos procedentes de la saponificación a escala técnica de aceites y grasas naturales, tales como por ejemplo aceite de colza, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de árboles oleaginosos, aceite de nuez de coco, aceite de pepita de palma oleaginosa y aceite de palma oleaginosa.

Unos ácidos carboxílicos preferidos son ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico y ácido sebácico y mezclas técnicas de ácidos grasos, que contienen estos ácidos.

En un método preferido de preparación de un aldehído **ALD** de la fórmula (IV), un  $\beta$ -hidroxi-aldehído, por ejemplo uno de los  $\beta$ -hidroxi-aldehídos ya mencionados, tales como el 3-hidroxi-pivalaldehído, que se puede preparar por ejemplo partir de formaldehído (o paraformaldehído) e isobutiraldehído, eventualmente in situ, se puede hacer reaccionar con un ácido carboxílico, en particular con un ácido graso de cadena larga, para dar el correspondiente éster, a saber o bien con un ácido carboxílico  $Y^6$ -COOH para dar el correspondiente éster de ácido carboxílico de por ejemplo el 3-hidroxi-pivalaldehído; y/o con un éster monoalquílico de ácido dicarboxílico  $HOOC-R^4-COOR^5$  para dar el aldehído de la fórmula (IV) con el radical  $Y^6$  según la fórmula (VI); y/o con un ácido dicarboxílico  $HOOC-R^4-COOH$  para dar el aldehído de la fórmula (IV), en este caso un dialdehído, con el radical  $Y^6$  según la fórmula (V). Las fórmulas (V) y (VI) e  $Y^6$ ,  $R^4$  y  $R^5$  tienen en este caso los significados ya descritos. Esta esterificación se puede efectuar sin la utilización de disolventes de acuerdo con métodos conocidos, como se describen por ejemplo en la obra Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", volumen VIII, páginas 516 - 528.

En el caso de la utilización de ácidos carboxílicos se obtiene una mezcla a base de los aldehídos de la fórmula (IV) con los radicales  $Y^6$  según la fórmula (V) y según la fórmula (VI), cuando por ejemplo se esterifica en primer lugar una parte de los grupos de ácidos carboxílicos con un  $\beta$ -hidroxi-aldehído, por ejemplo el 3-hidroxi-pivalaldehído, y a continuación se esterifican los restantes grupos de ácidos carboxílicos con un alcohol alquílico ( $R^5$ -OH). Una tal mezcla se puede utilizar ulteriormente de manera directa para la preparación de la polialdimina **B1**.

Unos apropiados ácidos carboxílicos destinados a la esterificación con un  $\beta$ -hidroxi-aldehído, por ejemplo el 3-hidroxi-pivalaldehído son, por ejemplo, los ácidos carboxílicos de cadena corta y de cadena larga que ya se han mencionado.

En otra forma de realización se utilizan aldehídos **ALD** de la siguiente fórmula (II):



$Y^4$  puede representar, por un lado, un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, que tiene un tamaño del anillo entre 5 y 8, de manera preferida de 6, átomos.

Por otro lado,  $Y^4$  puede representar un radical de la fórmula  $\text{O}=\text{C}-R^2$ , representando  $R^2$  por su parte un grupo alquilo, hidroxilo o alcoxi.

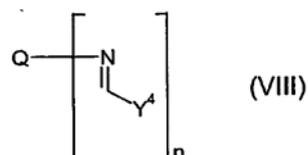
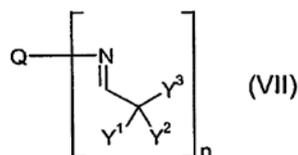
Finalmente  $Y^4$  puede representar un grupo alqueno o arilalqueno sustituido o no sustituido, que tiene por lo menos 6 átomos de C.

Ejemplos de aldehídos según la fórmula (II) son benzaldehído, 2- y 3- y 4-tolualdehído, 4-etil- y 4-propil- y 4-isopropil- y 4-butyl-benzaldehído, salicilaldehído, 2,4-dimetil-benzaldehído, 2,4,5-trimetil-benzaldehído, 4-acetoxi-benzaldehído, 4-anisalaldehído, 4-etoxi-benzaldehído, los di- y tri-alcoxi-benzaldehídos isómeros, vainillina, o-vainillina, 2- y 4-carboxi-benzaldehído, 4-dimetilamino-benzaldehído, 2-, 3- y 4-nitro-benzaldehído, 2- y 3- y 4-formil-piridina, 2-furfuraldehído, 2-tiofenocarbaldehído, 1- y 2-naftilaldehído, 3- y 4-feniloxi-benzaldehído, quinolina-2-carbaldehído y sus isómeros de posición en 3, 4, 5, 6, 7 y 8, antraceno-9-carbaldehído, ftalaldehído, isoftalaldehído, tereftaldehído, así como ácido glioxálico, éster metílico de ácido glioxálico y aldehído cinámico.

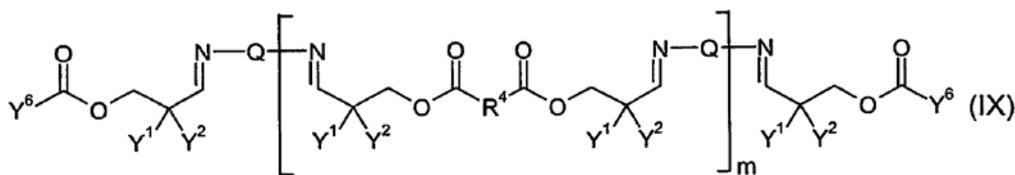
Se prefieren benzaldehído, 4-dimetilamino-benzaldehído, 3- y 4-feniloxi-benzaldehído, ftalaldehído, isoftalaldehído, tereftalaldehído, ácido glioxálico y aldehído cinámico.

Mediante la reacción de por lo menos una poliamina **PA** que tiene grupos amino primarios alifáticos con por lo menos un aldehído **ALD** de la fórmula (I) o la fórmula (II) resultan por ejemplo polialdiminas **B1** de las fórmulas esquemáticas (VII), (VIII) y (IX)

5



representando **n** 2, 3 ó 4 y representando **Q** el radical de una poliamina que tiene grupos amino primarios alifáticos, después de la eliminación de todos los grupos amino primarios; y



10 representando **m** un número entero de 0 hasta 10, y siendo los **Q** en la misma molécula iguales o diferentes y debiendo representar en cada caso el radical de una poliamina que tiene grupos amino primarios alifáticos después de la eliminación de todos los grupos amino primarios. Los radicales **Y<sup>1</sup>**, **Y<sup>2</sup>**, **Y<sup>3</sup>**, **Y<sup>4</sup>**, **Y<sup>6</sup>** y **R<sup>4</sup>** en las fórmulas (VII), (VIII) y (IX) tienen los significados ya descritos.

15 Si se utiliza un dialdehído de la fórmula (IV) con el radical **Y<sup>6</sup>** según la fórmula (V) para la preparación de una polialdimina **B1**, éste se emplea de manera ventajosa o bien en una mezcla con un monoaldehído de la fórmula (IV), y ciertamente en una relación cuantitativa tal que para la polialdimina **B1** según la fórmula (IX) se obtienen para **m** en promedio unos valores situados en el intervalo de 1 hasta 10; o el dialdehído según la fórmula (IV) se añade dosificadamente de tal manera que está presente un exceso de grupos de aldehído en relación con los grupos amino en el caso de la preparación de la polialdimina **B1**, escogiéndose el exceso de aldehído de tal manera que  
20 para la polialdimina **B1** de la fórmula (IX) se obtienen para **m** asimismo en promedio unos valores situados en el intervalo de 1 hasta 10. Con ambos tipos se obtiene una mezcla de polialdiminas oligómeras con una viscosidad bien manejable.

25 Como una polialdimina **B1** se pueden utilizar también mezclas de diferentes polialdiminas, en particular se hacen reaccionar también mezclas de diferentes polialdiminas, preparadas con ayuda de diferentes poliaminas **PA** que tienen grupos amino primarios alifáticos, con aldehídos **ALD** de la fórmula (I) o (II) diferentes o iguales. También puede ser absolutamente ventajoso preparar mezclas de polialdiminas **B1**, empleando mezclas de poliaminas **PA** con diferentes números de grupos amino primarios alifáticos.

Para la preparación de la polialdimina **B1**, los grupos aldehído del aldehído **ALD** se emplean en una cantidad estequiométrica o en un exceso estequiométrico en relación con los grupos amino primarios de la poliamina **PA**.

30 Usualmente, la polialdimina **B1** del segundo componente **B** se emplea en un exceso inferior al estequiométrico referido a los grupos isocianato del prepolímero **A1** del primer componente **A**, y ciertamente en una cantidad de 0,1 a 0,99 equivalentes de grupos aldimino por cada equivalente de grupos isocianato, en particular en una cantidad de 0,4 hasta 0,8 equivalentes de grupos aldimino por cada equivalente de grupos isocianato.

35 Por lo demás, en el segundo componente **B** está presente agua. La cantidad de agua, que es necesaria para un endurecimiento total de la composición de poliuretano se puede calcular con ayuda de la siguiente fórmula:

$$(\text{mol de agua}) = (\text{Eq de aldimina}) + [(\text{Eq de NCO}) - (\text{Eq de aldimina})] / 2 \quad \text{(X)}$$

en la que "Eq" representa a "equivalente", "aldimina" representa a "grupos aldimino" y "NCO" representa a "grupos isocianato".

5 El segundo componente **B** no debe de contener exactamente la cantidad de agua que es necesaria para el endurecimiento del primer componente **A** según la fórmula (X). Él puede contener por ejemplo una mayor cantidad de agua, por ejemplo la cantidad doble o más, o puede estar presente menos cantidad de agua del segundo componente **B** que la que se calcula con ayuda de la fórmula (X). En este caso, el agua restante necesaria para el endurecimiento puede ser recogida a partir de la humedad del aire. Es ventajoso que esté presente en el segundo componente **B** por lo menos la cantidad de agua que es necesaria para la transformación total de la polialdimina en la poliamina. Esto quiere decir que el segundo componente **B** contiene de manera preferida por lo menos tantos moles de agua como equivalentes de grupos aldimino están presentes, o, expresado de otra manera: El segundo componente **B** tiene de manera preferida por lo menos una molécula de agua por cada grupo aldimino.

10 El agua puede presentarse en el segundo componente **B** o bien en forma de agua libre, o puede estar fijada a un material de soporte. No obstante, la fijación debe de ser reversible, lo que quiere decir que el agua debe de estar accesible, después de la mezcladura de ambos componentes **A** y **B**, para la reacción con los grupos aldimino y los grupos isocianato.

15 Los materiales de soporte apropiados para el componente **B** pueden ser hidratos o complejos con Aquo, en particular unos compuestos inorgánicos que tienen el agua fijada de modo coordinativo o como agua de cristalización. Ejemplos de tales hidratos son  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

20 Otros materiales de soporte apropiados son unos materiales porosos, que encierran agua en los espacios huecos. En particular se trata aquí de silicatos y zeolitas especiales. Se adecuan especialmente kieselgur (tierra de diatomeas) y tamices moleculares. El tamaño de los espacios huecos ha de escogerse en tal caso que ellos sean óptimos para la recogida de agua. Por lo tanto, se muestran como especialmente apropiados unos tamices moleculares que tienen un tamaño de poros de 4 Å.

25 Otros materiales de soporte apropiados son los que recogen agua en cantidades no estequiométricas y tienen una consistencia pastosa o forman geles. Estos materiales de soporte pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica. Ejemplos de ellos son geles de sílice, arcillas tales como montmorillonita, bentonitas y hectorita, o polisacáridos tales como celulosas y almidones, o poli(ácidos acrílicos) y poli(acrilonitrilos) que son conocidos también dentro del concepto de "super-absorbentes" y que se emplean por ejemplo en artículos para la higiene. Por lo demás, son apropiados unos materiales de soporte portadores de grupos iónicos. Como materiales de soporte se prefieren especialmente unos polímeros de poliuretanos con grupos carboxilo o grupos de ácido sulfónico como cadenas laterales, y respectivamente sus sales, en particular sus sales de amonio. Estos materiales de soporte pueden absorber agua y fijarla hasta que se haya agotado la capacidad de recogida del agua.

30 Los polímeros de poliuretanos especialmente preferidos con grupos carboxilo o grupos de ácido sulfónico como cadenas laterales, y respectivamente sus sales, se pueden obtener por ejemplo a partir de poliisocianatos y polioles, que contienen grupos de ácidos carboxílicos o de ácidos sulfónicos. Los grupos de ácidos pueden a continuación ser neutralizados, por ejemplo en el estado totalmente reaccionado, con bases, en particular aminas terciarias. Las propiedades del material de soporte son grandemente dependientes de los polioles y poliisocianatos funcionales que se utilizan. En particular, hay que prestar atención a la hidrofilia o respectivamente a la hidrofobia de los isocianatos y polioles escogidos. Se ha mostrado que sobre todo los polioles de cadena corta proporcionan unos materiales de soporte muy apropiados.

35 En las composiciones de poliuretanos que se han descrito pueden estar presentes, entre otros, los siguientes agentes auxiliares y aditivos bien conocidos en la industria de los poliuretanos:

40 Agentes plastificantes, por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos o sus anhídridos, ftalatos, tales como por ejemplo ftalato de dioctilo o ftalato de diisodecilo, adipatos, tales como por ejemplo adipato de dioctilo, sebacatos, ésteres de ácidos fosfóricos y sulfónicos orgánicos, polibutenos y otros compuestos que no reaccionan con isocianatos; agentes diluyentes reactivos y agentes reticuladores, por ejemplo alcoholes plurivalentes, poliaminas, polialdiminas, policetiminas o isocianatos alifáticos tales como, por ejemplo, 1,6-hexametilendiisocianato, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato y mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trietil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isoforonadiisocianato o IPDI), perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- y 1,4-tetrametil-xililendiisocianato, isocianuratos de estos isocianatos, oligómeros y polímeros de estos isocianatos así como sus aductos con polioles; materiales de carga inorgánicos y orgánicos, tales como por ejemplo carbonatos de calcio molidos o precipitados, que están revestidos eventualmente con estearatos, en particular un carbonato de calcio revestido finamente dividido, negros de carbono, caolines, óxidos de aluminio, ácidos silícicos y polvos o esferas huecas de PVC (poli(cloruro de vinilo); fibras, por ejemplo a base de polietileno; pigmentos, catalizadores, tales como por ejemplo compuestos orgánicos de estaño tales como dilaurato de dibutil-estaño, dicloruro de dibutil-estaño, di(acetilacetato) de dibutil-estaño, compuestos orgánicos de bismuto o compuestos complejos de bismuto, o compuestos que contienen grupos amino, tales como por ejemplo 2,2'-dimorfolino-dietil-éter, u otros catalizadores

usuales en la química de los poliuretanos para la reacción de los grupos isocianato; por lo demás, catalizadores para la hidrólisis de la polialdimina, tales como por ejemplo ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido benzoico o ácido salicílico, un anhídrido de ácido carboxílico orgánico tal como anhídrido de ácido ftálico o anhídrido de ácido hexahidroftálico, un éster silílico de ácidos carboxílicos orgánicos, un ácido sulfónico orgánico tal como ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecil-bencenosulfónico, u otros ácidos orgánicos o inorgánicos, o mezclas de los ácidos antes mencionados; agentes modificadores de la reología, tales como por ejemplo agentes espesantes, por ejemplo compuestos de urea, ceras de poliamidas, bentonitas, o ácidos silícicos pirógenos; agentes mediadores de adhesión, en particular silanos tales como epoxi-silanos, vinil-silanos, isocianato-silanos y amino-silanos que han reaccionado con aldehídos para formar aldimino-silanos, así como formas oligómeras de estos silanos; agentes de desecación, tales como por ejemplo p-tosil-isocianato y otros isocianatos reactivos, ortoésteres de ácido fórmico, óxido de calcio o tamices moleculares; agentes estabilizadores frente al calor, y frente a la irradiación de luz y rayos UV, sustancias que inhiben a la llama (ignifugantes); sustancias con actividad superficial, tales como por ejemplo agentes humectantes, agentes de igualación, agentes de desaireación o agentes antiespumantes; fungicidas o sustancias que inhiben el crecimiento de los hongos; así como otras sustancias que se emplean usualmente en la industria de los poliuretanos, quedando claro para un experto en la especialidad si estas sustancias adicionales han de ser apropiadas como aditivos para ambos componentes o solamente para uno de los dos componentes **A** y **B**.

La composición de poliuretanos de dos componentes conforme al invento permite en particular también la formulación de composiciones de color blanco, que se endurecen con rapidez y sin la formación de burbujas. Es conocido que los sistemas de color blanco, que se endurecen con agua, muestran con frecuencia una fuerte formación de burbujas, puesto que estos sistemas no contienen nada de negro de carbono, que puede reprimir parcialmente la formación de burbujas en sistemas de color negro.

La preparación y el almacenamiento de los dos componentes, en particular del primer componente **A**, se efectúa mediando exclusión de la humedad. Los dos componentes son estables en almacenamiento por separado uno de otro, es decir, que pueden ser conservados en un envase apropiado o en una disposición apropiada, tal como por ejemplo en un tonel, una bolsa o un cartucho, antes de su uso, durante varios meses hasta durante un año y más largo tiempo, sin que ellos pierdan su aptitud para el uso. En una forma de realización, el segundo componente **B** puede ser conservado dentro de un recipiente como se describe más adelante, que está integrado en un suplemento superpuesto de dosificación.

También es posible que los dos componentes sean envasados y almacenados en unos recipientes separados entre sí a través de unas paredes de separación. Ejemplos de tales recipientes son cartuchos coaxiales o cartuchos gemelos.

Puede ser ventajoso adaptar entre sí a las consistencias de los dos componentes **A** y **B**, puesto que las pastas que tienen una consistencia similar se pueden mezclar con mayor facilidad.

El presente invento hace posible formular unas composiciones de poliuretanos de dos componentes que están totalmente exentas de disolventes orgánicos (VOC acrónimo de Volatile Organic Compounds = compuestos orgánicos volátiles). Esto es especialmente ventajoso por motivos ecológicos y de higiene del trabajo.

La mezcladura de ambos componentes **A** y **B** se efectúa ventajosamente de manera continua durante la aplicación. En una posible forma de realización, la mezcladura de los dos componentes **A** y **B** se puede efectuar mediante un suplemento superior de dosificación que contiene dos rotores dosificadores que engranan uno con otro. Tales suplementos superiores de dosificación preferidos se describen con detalle en el documento de patente europea EP 0 749 530. El suplemento superior de dosificación es colocado preferiblemente para usos más pequeños, sobre un cartucho usual en el comercio, que contiene el primer componente **A**, mientras que el segundo componente **B** se encuentra dentro de un recipiente que está integrado en el suplemento superior de dosificación. La dosificación y la mezcladura se efectúan, en el caso de la aplicación en este suplemento superior de dosificación, que es hecho funcionar pasivamente por medio de la carga con presión del cartucho, por ejemplo mediante la prensa de cartuchos que es usual en el comercio. Para una mejor mezcladura a fondo se puede colocar adicionalmente un mezclador estático junto al orificio de salida de este suplemento superior de dosificación.

Una posibilidad adicional para la mezcladura de los dos componentes **A** y **B** la constituyen los denominados cartuchos gemelos o los denominados cartuchos coaxiales usuales en el comercio, en cada caso con un mezclador estático colocado junto al orificio de salida. En el caso de la utilización de cartuchos gemelos, los dos componentes **A** y **B** se encuentran dentro de cartuchos separados, sujetos uno junto a otro, que desembocan en un orificio común de salida. La aplicación se efectúa mediante un apropiado dispositivo exprimidor, que exprime paralelamente a ambos cartuchos. En el caso de la utilización de cartuchos coaxiales, uno de los dos componentes se encuentra en el núcleo del cartucho. El otro componente rodea a éste, estando los componentes separados por una pared coaxial. Los dos componentes son exprimidos al mismo tiempo al realizar la aplicación asimismo mediante un apropiado dispositivo exprimidor y desembocan en un orificio de salida común.

Para usos industriales, por el contrario, pasa a emplearse ventajosamente un transporte de los dos componentes **A** y **B** a partir de toneles o barriles con tapa de bridas. En este caso los dos componentes **A** y **B** se mezclan ventajosamente con un suplemento superior de dosificación que se diferencia esencialmente del suplemento

superior de dosificación más arriba descrito en el hecho de que él dispone de una conexión con manguera para el segundo componente **B**.

5 La mezcla de los dos componentes **A** y **B** de la composición de poliuretano se efectúa esencialmente de una manera homogénea o esencialmente capa por capa. Se prefiere una mezcla esencialmente homogénea. Si los dos componentes **A** y **B** se mezclan esencialmente capa por capa, por ejemplo trabajando con un mezclador estático que tiene un número muy pequeño de elementos mezcladores, entonces, después del endurecimiento total, resulta a pesar de todo un producto homogéneo endurecido en su masa, en el cual las capas originales ya no son visibles. Esta circunstancia es sorprendente para un experto en la especialidad, más bien se hubiera podido esperar que en el caso de una introducción y mezcla capa por capa de poliálmidinas en una composición de poliuretano que contiene isocianatos resulten en los límites entre capas unas zonas que no se endurecen correctamente, que por lo tanto permanecen blandas, puesto que allí la relación de grupos aldímico a grupos isocianato es manifiestamente superior a la estequiométrica. Usualmente, las composiciones de poliuretanos que contienen isocianato, en efecto, no se endurecen correctamente, cuando ellas entran en contacto con un exceso estequiométrico de agentes endurecedores poliamínicos. La circunstancia de que los componentes **A** y **B** también se endurecen al mezclar esencialmente capa por capa para dar un producto homogéneo, en la práctica presenta una gran ventaja, puesto que también en el caso de un proceso de mezcla esencialmente homogénea pueden aparecer siempre pequeñas heterogeneidades.

20 La relación de mezcla entre el primer componente **A** y el segundo componente **B** se puede escoger fundamentalmente de manera libre, pero se prefiere una relación de mezcla **A** : **B** comprendida en el intervalo de 200:1 a 5:1 en partes en volumen.

Una aplicación típica se efectúa mezclando primeramente los dos componentes **A** y **B** de la composición de poliuretano tal como se ha descrito, y a continuación poniendo en contacto la composición de poliuretano mezclada con por lo menos una superficie de un cuerpo sólido y endureciéndola. La puesta en contacto con la superficie de un cuerpo sólido se efectúa típicamente en forma de una aplicación de una oruga sobre la superficie.

25 Al mezclar los dos componentes **A** y **B**, la forma hidrolizada de la poliálmidina **B1** reacciona con los grupos isocianato, teniendo lugar formalmente una reacción entre grupos amino y grupos isocianato; a continuación, se endurece, por lo menos parcialmente, la composición de poliuretano. Tal como ya se ha mencionado con anterioridad, el equilibrio en el segundo componente **B** entre, por un lado, los grupos aldímico y agua y, por otro lado, los grupos amino y el aldehído, está situado fuertemente hacia el lado de los grupos aldímico y del agua. Cuando, sin embargo, el segundo componente **B** se pone en contacto con el primer componente **A**, entonces los grupos amino reaccionan formalmente con los grupos isocianato para formar grupos de urea, con lo cual el equilibrio es desplazado constantemente en dirección a los grupos amino. De esta manera, la reacción formal entre la poliálmidina **B1** del segundo componente **B** y los grupos isocianato del primer componente **A** transcurre de un modo total. Los grupos isocianato en exceso reaccionan o bien con el agua que está presente adicionalmente en el segundo componente **B** o con el agua que es recogida a partir del aire (humedad del aire), lo cual finalmente conduce al endurecimiento total de la composición de poliuretano.

40 La reacción del prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato **A1** con la poliálmidina **B1** que se ha de hidrolizar no debe de efectuarse necesariamente a través de la poliamina. Evidentemente, son posibles también unas reacciones con etapas intermedias de la hidrólisis de la poliálmidina para formar la poliamina. Por ejemplo, se puede concebir que la poliálmidina que se ha de hidrolizar reaccione directamente en la forma de un semiaminal directamente con el prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato **A1**.

Como consecuencia de las reacciones más arriba descritas se endurece la composición de poliuretano.

45 Los aldehídos utilizados para la preparación de las poliálmidinas **B1** se ponen en libertad al realizar el endurecimiento. Mediante la utilización de los aldehídos **ALD** especiales según la fórmula (I) o la fórmula (II) es perceptible en tal caso solamente un pequeño olor. En una forma especialmente preferida de realización, los aldehídos **ALD** utilizados se distinguen por el hecho de que ellos, a causa de su baja presión de vapor, permanecen en la composición de poliuretano endurecida, y de que ellos en tal caso no causan ningún olor perceptible. En el caso de la utilización de ácidos grasos de cadena larga, el ácido graso hidrófobo da lugar a una más pequeña absorción de agua por la composición de poliuretano endurecida, lo cual aumenta la estabilidad frente a la hidrólisis del material de poliuretano. Además, un radical de ácido graso hidrófobo en el caso de un contacto con agua que dure más largo tiempo, ofrece una buena protección contra la extracción por lavado de los aldehídos a partir de la composición de poliuretano endurecida. Estas composiciones de poliuretanos presentan además de ello una buena estabilidad frente a la luz.

55 Las composiciones de poliuretanos que se han descrito se distinguen por un largo período de tiempo disponible para la elaboración, una alta resistencia mecánica temprana, un endurecimiento rápido y exento de burbujas y por una pequeña formación de olor, tanto antes, durante, como también después del endurecimiento. Ellas presentan una adhesión extremadamente buena sobre diversas superficies de cuerpos sólidos, lo cual, a causa del muy rápido endurecimiento, no constituye absolutamente ninguna evidencia, puesto que las composiciones de poliuretanos que se endurecen con rapidez tienden, según la experiencia, a debilitaciones en la constitución de la adhesión. La

composición de poliuretano de dos componentes, endurecida totalmente, dispone de un alto alargamiento o una alta dilatación y una alta resistencia a la tracción. Por variación, por ejemplo, de la cantidad y del tipo de la poliisocianato **B1** y de la cantidad de agua referida a la cantidad de grupos isocianato, se puede hacer variar el período de tiempo disponible para la elaboración, así como se puede influir sobre la constitución de la resistencia mecánica temprana y la velocidad de endurecimiento.

Con las composiciones de poliuretanos que se han descrito, es posible formular un sistema de productos de dos componentes constituido a modo de caja de construcciones (de manera modular), que se compone de un primer componente universal **A** y de una gama de diferentes segundos componentes **B**. Según sean los requisitos de una aplicación, se puede combinar el componente **B** que es óptimamente apropiado con el componente **A** - siempre dejado inalterado -. Con uno de tales sistemas se pueden obtener de una manera sencilla composiciones de poliuretano con unos períodos de tiempo disponibles para la elaboración de diversa duración, unas resistencias mecánicas tempranas, unas velocidades de endurecimiento, una formación de olor diversamente pronunciada al realizar el endurecimiento y unas propiedades mecánicas diversas, sin que el componente **A** tenga que ser formulado de nuevas. Esto constituye una gran ventaja, por ejemplo, para un fabricante de pegamentos, puesto que es esencialmente más favorable que el primer componente **A** sensible a la humedad se pueda producir en gran cantidad en una formulación invariable.

La composición de poliuretano que se ha descrito es apropiada como pegamento para pegar, aislar y hermetizar diversos sustratos, por ejemplo para el pegamiento de piezas constructivas en la producción y fabricación de automóviles, vehículos de ferrocarril, barcos o de otras mercancías industriales, como material de estanqueidad de cualquier tipo, por ejemplo para la hermetización de juntas en la construcción, así como en calidad de un revestimiento o recubrimiento para diversos artículos o respectivamente para diversas superficies de cuerpos sólidos variables.

Como revestimientos se prefieren capas de pinturas protectoras, selladuras, revestimientos protectores y revestimientos imprimadores. Entre los recubrimientos se han de mencionar como preferidos especialmente los recubrimientos de suelos. Tales recubrimientos se pueden producir vertiendo e igualando típicamente una composición reactiva sobre el sustrato, donde se endurece para formar un recubrimiento de suelos. Por ejemplo, tales recubrimientos de suelos se utilizan para oficinas, zonas de vivienda, hospitales, escuelas, naves de almacenamiento, garajes de aparcamiento y otros usos privados o industriales. Puesto que estos usos se efectúan en una gran superficie, ya una insignificante liberación de sustancias a partir del recubrimiento puede conducir a dificultades en la higiene del trabajo y/o a molestias por olor, incluso aunque se trate de un uso en el sector de exteriores. No obstante, una gran parte de los recubrimientos se aplican en el sector de interiores, por lo cual aquí se da una importancia especial a una pequeña formación de olor.

La composición de poliuretano es puesta en contacto por lo menos parcialmente con la superficie de un sustrato arbitrario. Se prefiere una puesta en contacto uniforme en forma de un material de estanqueidad o pegamento, de un revestimiento o de un recubrimiento, y ciertamente en las zonas que para el empleo necesitan una unión en forma de un pegamiento o de una hermetización, o sin embargo cuyo sustrato debe de estar cubierto. Puede ser absolutamente necesario que el sustrato o respectivamente el artículo que se ha de poner en contacto pueda ser sometido, con anterioridad a la puesta en contacto, a un tratamiento físico y/o químico previo, por ejemplo por amolado, tratamiento con chorros de arena, cepillado u operaciones similares, o por tratamiento con agentes limpiadores, disolventes, agentes mediadores de adhesión, soluciones de agentes mediadores de adhesión o imprimadores, o la aplicación de un puente de adhesión o de un agente sellador (en inglés sealer).

### **Ejemplos**

Todos los datos en tantos por ciento se refieren, donde no se indica otra cosa distinta, a tantos por ciento en peso.

#### **Poliaminas utilizadas**

Una alfa, omega-poli(oxipropileno)diamina (Jeffamine® D-230, de Huntsman):

Contenido total de aminas primarias  $\geq 97$  %; contenido de aminas = 8,22 mmol de  $\text{NH}_2/\text{g}$ .

1,3-xililendiamina (MXDA; de Mitsubishi Gas Chemical):

Contenido de MXDA  $\geq 99$  %; contenido de aminas = 14,56 mmol de  $\text{NH}_2/\text{g}$ .

#### **Poliolios utilizados**

Acclaim® 4200 N (de Bayer): Un poli(óxido de propileno)-poliol lineal con una funcionalidad teórica de OH de 2, un peso molecular medio de aproximadamente 4000, un índice de OH de aproximadamente 28 mg de KOH/g, y un grado de insaturación de aproximadamente 0,005 mEq/g.

Caradol® MD34-02 (de Shell): Un poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)poliol, terminado en óxido de etileno con una funcionalidad teórica de OH de 3, con un peso molecular medio de aproximadamente 4.900, un índice de OH de aproximadamente 35 mg de KOH/g, y un grado de insaturación de aproximadamente 0,08 mEq/g.

### Descripción de los métodos de ensayo

- 5 El **período de tiempo abierto**, es decir el período de tiempo máximo posible, en el que el pegamento, después de su aplicación, todavía puede ser elaborado. por ejemplo por extensión con brocha o por apriete contra una superficie de cuerpo sólido o de un artículo que se ha de pegar -, se determinó con ayuda de dos criterios, a saber la consistencia y la adhesión, y ciertamente del siguiente modo. El pegamento fue aplicado en forma de una oruga triangular con una anchura de aproximadamente 1 cm sobre una lámina de LDPE (polietileno de baja densidad) y
- 10 luego la oruga fue cubierta a intervalos de tiempo regulares, cada vez con una plaquita de vidrio, que antes del uso había sido tratada previamente con un agente activador Sika® (obtenible de Sika Schweiz AG) y había sido ventilada durante 10 minutos. Luego, la plaquita de vidrio fue prensada mediante una máquina de tracción (de Zwick) sin pérdida de tiempo hasta llegar a un espesor de pegamiento de 5 mm y se marcó o inscribió con el tiempo transcurrido entre la aplicación de la oruga y la incorporación por prensado de la plaquita. Se registró la fuerza necesaria para el prensado. Tan pronto como la fuerza de prensado superó los 3 N, el período de tiempo abierto fue
- 15 declarado como terminado. Adicionalmente, en los cuerpos de probeta que habían sido prensados dentro del período de tiempo abierto se ensayó la adhesión de la oruga de pegamento, endureciendo los cuerpos de probeta durante un día a 23 °C y con una humedad relativa del aire de 50 % y a continuación retirando el pegamento desde el vidrio. La última de las plaquitas de vidrio, que todavía mostraba un cuadro de adhesión totalmente cohesivo,
- 20 indicó el período de tiempo abierto. Se expone en cada caso el más corto de los dos períodos de tiempo abierto determinados.

La **resistencia mecánica temprana** se determinó de la siguiente manera. Por cada ensayo, dos plaquitas de vidrio con las dimensiones 40 x 100 x 6 mm por el lado que se ha de pegar fueron tratadas previamente con un agente activador Sika® (obtenible de Sika Schweiz AG). Después de un período de tiempo de ventilación de 10 minutos, el

25 pegamento fue aplicado en forma de una oruga triangular paralelamente a la arista longitudinal sobre una de las plaquitas de vidrio. Después de aproximadamente un minuto, el pegamento aplicado fue prensado mediante utilización de la segunda plaquita de vidrio mediante una máquina de tracción (de Zwick) hasta llegar a un espesor de pegamiento de 5 mm (que corresponde a una anchura de pegamiento de aproximadamente 1 cm), y luego fue almacenado a 23 °C y con una humedad relativa del aire de 50 %. De esta manera se produjeron 5 veces 3 probetas

30 de ensayo, realizándose que después de diferentes intervalos de tiempo, dependiendo de la velocidad de endurecimiento de la composición, en cada caso tres de las plaquitas de vidrio pegadas se estiraron con una velocidad de tracción de 200 mm/min. y la fuerza máxima para esto se registró en N/mm de longitud de la oruga y se promedió a través de las tres muestras. Para cada composición se determinó la resistencia mecánica temprana, por lo tanto, después de varios períodos de tiempo de endurecimiento.

- 35 El **período de tiempo hasta** la consecución de una **resistencia de tracción de 1 MPa** es asimismo una medida de la resistencia mecánica temprana. Él se determinó mediante el ensayo de tracción que se ha descrito previamente. Para esto, se elaboró un diagrama de resistencia a la tracción en función del período de tiempo de endurecimiento, a partir del cual se leyó el período de tiempo hasta la consecución de una resistencia a la tracción de 100 N/cm (que corresponde a una resistencia mecánica de 1 MPa con una anchura de pegamiento de 1 cm).

- 40 La **resistencia a la tracción** y el **alargamiento de rotura** se determinaron en películas endurecidas durante 7 días a 23 °C y con una humedad relativa del aire de 50 % con un espesor de capa de 2 mm, de acuerdo con la norma DIN EN 53504 (velocidad de tracción: 200 mm/min.).

La dureza **Shore A** se determinó de acuerdo con la norma DIN 53505.

- 45 La **formación de burbujas** se valoró cualitativamente con ayuda de la cantidad de burbujas, que aparecieron durante el endurecimiento de las películas utilizadas para los ensayos mecánicos (de resistencia a la tracción y alargamiento de rotura).

El **olor** de las composiciones se valoró oliendo con la nariz a una distancia de 10 cm junto a las películas utilizadas para los ensayos mecánicos (de resistencia a la tracción y alargamiento de rotura) durante 1 hora después de su aplicación a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 %.

- 50 La **viscosidad** se midió a 20 °C en un viscosímetro de cono y placa de la entidad Haake (PK100 / VT-500).

#### a) Preparación de las polialdiminas

##### **Polialdimina PA1**

- 55 En un matraz de fondo redondo con un refrigerante de reflujo y un dispositivo separador de agua (Dean Stark) se pesaron e introdujeron 40,5 g de formaldehído (al 37 % en agua, exento de metanol), 36,0 g de isobutiraldehído, 100,0 g de ácido láurico y 1,0 g de ácido 4-tolueno-sulfónico y se colocaron bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla fue calentada en un baño de aceite mediante enérgica agitación, después de lo cual comenzó a separarse

agua. Después de cuatro horas, el equipo se puso en vacío en el vacío de una trompa de agua. Se recogieron en total alrededor de 35 ml de un material destilado en el dispositivo separador. La mezcla de reacción fue enfriada, y a partir de un embudo de goteo se añadieron 48,6 g de Jeffamine® D-230. Después de esto, los componentes volátiles se separaron totalmente por destilación en vacío. El producto de reacción líquido a la temperatura ambiente, obtenido de esta manera, tenía un contenido de aldimina, determinado como contenido de amina de 2,17 mmol de NH<sub>2</sub>/g, una viscosidad a 20 °C de 700 MPa-s y no tenía ningún olor perceptible.

#### **Polialdimina PA2**

Tal como se ha describe para la polialdimina PA1 se hicieron reaccionar 40,5 g de formaldehído (al 37 % en agua, exento de metanol), 36,0 g de isobutiraldehído, 100,0 g de ácido láurico y 1,0 g de ácido 4-tolueno-sulfónico mediando separación de 35 ml de agua, y la mezcla de reacción obtenida en tal caso se reunió con 26,0 g de MXDA. Después de la eliminación de los componentes volátiles en vacío se obtuvo un producto de reacción líquido a la temperatura ambiente, que tenía un contenido de aldimina, determinado como contenido de amina, de 2,33 mmol de NH<sub>2</sub>/g y no tenía ningún olor perceptible.

#### **Polialdimina PA3**

En un matraz de fondo redondo se suspendieron 50,0 g de 3-hidroxi-pivalaldehído (en forma dímera) finamente pulverizado en 100 ml de agua, se pusieron bajo una atmósfera de nitrógeno y se calentaron en un baño de aceite a 60 °C. A partir de un embudo de goteo se añadieron gota a gota en el transcurso de 30 minutos 59,6 g de Jeffamine® D-230, después de lo cual se obtuvo una solución transparente de color amarillo pálido. Después de esto, los componentes volátiles fueron separados totalmente por destilación en vacío. El producto de reacción líquido a la temperatura ambiente, de color amarillo pálido, obtenido de esta manera, tenía un contenido de aldimina, determinado como contenido de amina, de 4,86 mmol de NH<sub>2</sub>/g y tenía un débil olor a amina.

#### **Polialdimina PA4**

En un matraz de fondo redondo se disolvieron 16,3 g de glucosa monohidrato en 50 ml de agua, se reunieron con 0,05 g de ácido p-toluenosulfónico y se pusieron bajo una atmósfera de nitrógeno. A partir de un embudo de goteo se añadieron gota a gota 10,0 g de Jeffamine® D-230, después de lo cual se obtuvo una solución transparente de color amarillo pálido. Después de esto, los componentes volátiles fueron separados totalmente por destilación en vacío. El producto de reacción líquido viscoso a la temperatura ambiente, de color pardo amarillo, obtenido de esta manera, tenía un contenido de aldimina, determinado como contenido de amina, de 3,52 mmol de NH<sub>2</sub>/g y no tenía ningún olor perceptivo.

#### **Polialdimina PA5**

En un matraz de fondo redondo se suspendieron 25,0 g de 4-dimetilamino-benzaldehído molido en 100 ml de etanol, y se pusieron bajo una atmósfera de nitrógeno. A partir de un embudo de goteo se añadieron gota a gota con lentitud 19,4 g de Jeffamine® D-230, después de lo cual se obtuvo una solución transparente de color amarillo. Después de esto, los componentes volátiles fueron separados totalmente por destilación en vacío. El producto de reacción líquido viscoso a la temperatura ambiente, de color amarillo oscuro, obtenido de esta manera, tenía un contenido de aldimina, determinado como contenido de amina, de 3,84 mmol de NH<sub>2</sub>/g y tenía un débil olor aromático.

#### **Polialdimina PA6**

Tal como se ha descrito para la polialdimina PA5, se hicieron reaccionar 25,0 g de 3,4,5-trimetoxi-benzaldehído con 14,8 g de Jeffamine® D-230. Después de la eliminación de los componentes volátiles en vacío, se obtuvo un producto de reacción líquido viscoso a la temperatura ambiente, de color amarillo, que tenía un contenido de aldimina, determinado como contenido de amina, de 3,23 mmol de NH<sub>2</sub>/g y tenía un débil olor aromático.

#### **Polialdimina PA7 (de comparación)**

En un matraz de fondo redondo se dispusieron previamente 50,0 g de Jeffamine® D-230, y se colocaron bajo una atmósfera de nitrógeno. Mediando un buen enfriamiento y una enérgica agitación se añadieron a partir de un embudo de goteo 32,6 g de isobutiraldehído. Después de esto, los componentes volátiles fueron separados totalmente por destilación en vacío. El producto de reacción líquido a la temperatura ambiente, obtenido de esta manera, tenía un contenido de aldimina, determinado como contenido de amina, de 5,81 mmol de NH<sub>2</sub>/g y tenía un fuerte olor a aldehído.

#### **50 b) Preparación del primer componente A**

##### **Ejemplo 1 (componente A)**

En un mezclador de vacío se elaboraron 3.400 g de un prepolímero de poliuretano **A1**, cuya preparación se describe seguidamente, 1.402 g de ftalato de diisodécilo (DIDP), 14 g de p-tolilsulfonilisocianato (agente aditivo TI®, de Bayer), 21 g de 3-glicidoxi-propiltrimetoxisilano (Silquest® A-187, de OSi Crompton), 1.052 g de caolín calcinado,

1.052 g de negro de carbono y 7 g de dicloruro de di-n-butil-estaño (al 1,8 % en DIDP) mediando exclusión de la humedad, para dar una pasta homogénea exenta de grumos, y se conservaron mediando exclusión de la humedad. El material tenía un contenido de grupos isocianato de 0,241 mmol de NCO/g y una densidad de 1,23 g/cm<sup>3</sup>.

5 Después del endurecimiento total del primer componente **A** solamente mediante la humedad del aire a 23 °C y con una humedad del aire de 50 %, éste tenía

una dureza Shore A de 47,

una resistencia a la tracción de 7,4 MPa y

un alargamiento de rotura de 310 %.

El prepolímero de poliuretano **A1** se preparó de la siguiente manera:

10 1.290 g del polioli Acclaim® 4200 N, 2.580 g del polioli Caradol® MD34-02, 630 g de 4,4'-metilendifenildiisocianato (MDI, Desmodur® 44 MC L, de Bayer) y 500 g de DIDP se hicieron reaccionar de acuerdo con un procedimiento conocido a 80 °C para dar un prepolímero de poliuretano terminado en NCO. El producto de reacción tenía un contenido, determinado por valoración, de grupos isocianato libres de 2,07 % en peso y una viscosidad a 20 °C de 56 Pa.s.

15 c) Preparación de los segundos componentes **B**

**Ejemplo 2 hasta 17 (componente A)**

En un mezclador de vacío los componentes indicados en la Tablas 2a y 2b se mezclaron mediando exclusión de la humedad, y se elaboraron para dar una pasta homogénea exenta de grumos, que fue conservada mediando exclusión de la humedad.

20 La densidad de los componentes **B** según los Ejemplos 2 hasta 17 correspondía a la del componente **A** según el Ejemplo 1, excepto para los Ejemplos 5 y 14.

En Tablas 2a y 2b "DIDP" representa ftalato de diisodécilo, "DOA" representa adipato de dioctilo y "caolín" representa a un caolín calcinado. "Cat. estaño" representa una solución de dicloruro de di-n-butil-estaño al 1,8 % en DIDP.

25 "Cetimina" en la Tabla 2b y en la Tabla 7 designa a la policetimina obtenida a partir de 3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexilamina (IPDA) y metil-etil-cetona. Se preparó tal como se ha descrito en el documento de patente de los EE.UU. US 4.108.842 como "agente endurecedor 1". Ella tenía un contenido de cetimina, determinado como contenido de amina, de 3,37 mmol de NH<sub>2</sub>/g, y tenía un olor punzante e intenso a disolvente.

Tabla 2a: Composición en partes en peso de los segundos componentes **B**

Ejemplo	2	3	4	5	6	7	8	9
PA1	44,5	55,6	66,7	95,1	66,6	66,7	-	
PA2	-	-	-	-	-	-	62,1	-
PA3	-	-	-	-	-	-	-	29,8
Ácido salicílico	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	-
Agua	3,0	3,3	3,5	4,5	2,6	4,3	3,5	3,5
DIDP	22,0	10,6	-	-	0,2	-	3,9	36,5
Ácido silícico pirógeno	2,0	2,0	2,0	-	2,0	2,0	2,0	2,0
Caolín	28,2	28,2	27,5	-	28,2	26,7	28,2	28,2

30

Tabla 2b: Continuación de la Tabla 2ª

Ejemplo	10	11	12	13	14 Ref.*	15 Ref.*	16 Ref.*	17 Ref.*
PA1	-	-	-	76,6	-	-	-	-
PA4	41,1	-	-	-	-	-	-	-
PA5	-	37,7	-	-	-	-	-	-
PA6	-	-	44,8	-	-	-	-	-
PA7	-	-	-	-	27,9	-	-	-
Cetimina	-	-	-	-	-	42,9	-	-
Di(propilenglicol)	-	-	-	7,4	-	-	-	9,7
Ácido salicílico	0,3	1,0	1,0	0,3	0,2	0,2	-	-
Agua	3,5	3,5	3,5	3,0	3,5	3,5	4,3	-
DIDP	-	27,6	20,5	-	38,2	23,2	65,5	59,1
DOA	24,9	-	-	-	-	-	-	-
Ácido silícico pirógeno	2,0	2,0	2,0	12,7	2,0	2,0	2,0	2,0
Caolín	28,2	28,2	28,2	-	28,2	28,2	28,2	28,2
Cat. estaño	-	-	-	-	-	-	-	1,0

\*Ref. = de comparación

## d) Preparación y ensayo de las composiciones endurecidas

5 Para la preparación de composiciones endurecidas, el primer componente **A** según el Ejemplo 1 se mezcló con el respectivo segundo componente **B** en la relación en volumen de 10:1.

10 La mezcladura de los dos componentes **A** y **B** se efectuó de una manera continua durante la aplicación, siendo aplicados los dos componentes a partir de un cartucho coaxial de polietileno para dos componentes de 1:10 de la entidad Mixpak con un mezclador estático colocado encima del tipo Sulzer Quadro con 24 elementos mezcladores. Para el Ejemplo 19 (segundo componente **B** según el Ejemplo 5) se utilizaron 36 elementos mezcladores, puesto que el segundo componente **B** según el Ejemplo 5 no contenía nada de materiales de carga y por lo tanto era más difícil de incorporarse y mezclarse en el primer componente **A**.

Tabla 3: Ejemplos 18 hasta 21

Ejemplo	18	19	20	21
Componente <b>A</b> según	Ej.1	Ej.1	Ej.1	Ej.1
Componente <b>B</b> según	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Polialdimina en el componente <b>B</b>	PA1	PA1	PA1	PA1
NH <sub>2</sub> / NCO	0,4	0,5	0,6	0,7
H <sub>2</sub> O / NCO	0,70 <sup>a)</sup>	0,75 <sup>a)</sup>	0,80 <sup>a)</sup>	0,85 <sup>a)</sup>
Período de tiempo abierto (min.)	40	35	25	10
Resistencia mecánica temprana después de 180 min. (N/cm)	9	17	78	120

<b>Ejemplo</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
Período de tiempo hasta conseguir una resistencia a la tracción de 1 MPa (min.)	360	300	200	160
Resistencia a la tracción (MPa)	6,5	6,7	6,4	6,8
Alargamiento de rotura %	430	460	460	480
Shore A	46	44	44	45
Formación de burbujas	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
Olor	ninguno	Ninguno	ninguno	ninguno

a) está presente exactamente la cantidad de agua que es necesaria para conseguir el endurecimiento total del componente **A** de acuerdo con la fórmula (X) antes definida.

5 Los Ejemplos 18 hasta 21 tienen diferentes cantidades de la polialdimina **PA1**. La relación de  $\text{NH}_2 / \text{NCO}$  (es decir, equivalentes de grupos aldimino del segundo componente **B** por cada equivalente de grupos isocianato del primer componente **A**) varía desde 0,4/1 hasta 0,7/1. La cantidad de agua en estas mezclas, indicada como  $\text{H}_2\text{O} / \text{NCO}$  (es decir, moles de agua por cada equivalente de grupos isocianato) se dosifica en cada caso de tal manera que el agua es exactamente la suficiente para hidrolizar totalmente a la polialdimina y endurecer a los restantes grupos isocianato del prepolímero de poliuretano.

10 Con un contenido creciente de la polialdimina aumenta también la resistencia mecánica temprana, mientras que disminuye de modo correspondiente el período de tiempo hasta conseguir una resistencia a la tracción de 1 MPa. El período de tiempo abierto disminuye asimismo. Las propiedades mecánicas de las composiciones endurecidas, la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura, muestran, a pesar de un diferente contenido de polialdimina, solamente pequeñas diferencias. En el caso del endurecimiento en la totalidad de los cuatro Ejemplos no aparecen ni burbujas ni un olor perceptible.

15 Tabla 4: **Ejemplos 22 y 23** en comparación con el Ejemplo 20

<b>Ejemplo</b>	<b>22</b>	<b>20</b>	<b>23</b>
Componente <b>A</b> según	Ej.1	Ej.1	Ej.1
Componente <b>B</b> según	Ej. 6	Ej. 4	Ej. 7
Polialdimina en el componente <b>B</b>	PA1	PA1	PA1
$\text{NH}_2 / \text{NCO}$	0,6	0,6	0,6
$\text{H}_2\text{O} / \text{NCO}$	0,6 <sup>b)</sup>	0,8 <sup>a)</sup>	1,0 <sup>c)</sup>
Período de tiempo abierto (min.)	40	25	10
Resistencia mecánica temprana después de 180 min. (N/cm)	34	78	150
Período de tiempo hasta conseguir una resistencia a la tracción de 1 MPa (min.)	450	200	140
Resistencia a la tracción (MPa)	6,2	6,4	6,4
Alargamiento de rotura (%)	450	460	420
Shore A	44	44	45
Formación de burbujas	ninguna	ninguna	ninguna

Ejemplo	22	20	23
Olor	ninguno	ninguno	ninguno

a) está presente exactamente la cantidad de agua que es necesaria para conseguir el endurecimiento total del componente **A** de acuerdo con la fórmula (X) antes definida.

b) está presente solamente la cantidad de agua que es necesaria para la hidrólisis de la polialdimina,

5 los restantes grupos NCO necesitan de la humedad procedente del aire para su endurecimiento.

c) está presente más cantidad de agua que la que sería necesaria para el endurecimiento total del Componente **A**.

10 Los Ejemplos 20, 22 y 23 tienen un contenido constante de la polialdimina PA1, pero diferentes cantidades de agua. En tal caso se puede ver que una elevación del contenido de agua da lugar a una aceleración, tanto en el caso del período de tiempo abierto como en el de la resistencia mecánica temprana y el del período de tiempo hasta conseguir una resistencia a la tracción de 1 MPa. La resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura no muestran apenas diferencias. Al realizar el endurecimiento en la totalidad de los tres Ejemplos no aparecieron ni burbujas ni un olor perceptible.

**Tabla 5: Ejemplo 24** en comparación con el Ejemplo 20

Ejemplo	20	24
Componente <b>A</b> según	Ej.1	Ej.1
Componente <b>B</b> según	Ej. 6	Ej. 4
Polialdimina en el componente <b>B</b>	PA1	PA1
NH <sub>2</sub> / NCO	0,6	0,6
H <sub>2</sub> O / NCO	0,8	0,8
Período de tiempo abierto (min.)	25	20
Resistencia mecánica temprana después de 120 min. (N/cm)	40	230
Resistencia mecánica temprana después de 180 min. (N/cm)	78	n.d.
Período de tiempo hasta una resistencia a la tracción de 1 MPa (min.)	200	85
Resistencia a la tracción (MPa)	6,4	6,2
Alargamiento de rotura (%)	460	400
Shore A	44	52
Formación de burbujas	ninguna	ninguna
Olor	ninguno	ninguno

15 "n.d." representa "no determinado"

20 El Ejemplo 24 se diferencia del Ejemplo 20 por la polialdimina utilizada, habiendo sido hecho reaccionar en cada caso el mismo aldehído con dos diferentes poliaminas. Las diferentes aminas no tenían ciertamente ninguna gran influencia sobre las propiedades mecánicas del producto final, con mayor razón, sin embargo, sobre el desarrollo de la resistencia mecánica temprana: En el caso de un período de tiempo abierto similar, la resistencia mecánica temprana en el Ejemplo 24 se constituye de un modo esencialmente más rápido que en el Ejemplo 20. Ambos Ejemplos no tienen ni burbujas al realizar el endurecimiento ni un olor perceptible.

Tabla 6: **Ejemplos 25 hasta 29** en comparación con el Ejemplo 20

<b>Ejemplo</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>
Componente <b>A</b> según	Ej.1	Ej.1	Ej.1	Ej.1	Ej.1	Ej.1
Componente <b>B</b> según	Ej. 4	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
Polialdimina en el componente <b>B</b>	PA1	PA3	PA4	PA5	PA6	PA1
NH <sub>2</sub> / NCO	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
H <sub>2</sub> O / NCO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Período de tiempo abierto (min.)	25	5	50	10	15	20
Resistencia mecánica temprana después de 120 min. (N/cm)	40	n.d.	35	n.d.	170	45
Resistencia mecánica temprana después de 180 min. (N/cm)	78	n.d.	140	n.d.	n.d.	n.d.
Período de tiempo para conseguir una resistencia a la tracción de 1 MPa (min.)	200	20	170	20	80	180
Resistencia a la tracción (MPa)	6,4	5,3	5,6	5,2	5,1	6,1
Alargamiento de rotura (%)	460	490	280	450	450	480
Shore A	44	36	49	42	40	42
Formación de burbujas	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
Olor	ninguno		ninguno			ninguno

“n.d.” representa “no determinado”

5 Los Ejemplos 25 hasta 28 se diferencian del Ejemplo 20 por la polialdimina utilizada, habiendo sido hecha reaccionar la misma poliamina con diferentes aldehídos. Los períodos de tiempo abierto así como las resistencias mecánicas tempranas son muy diferentes. El Ejemplo 25 es un sistema muy rápido. A causa de los grupos OH existentes junto al aldehído, el material endurecido es más blando que en el Ejemplo 20, puesto que una parte de los grupos isocianato no se reticula con la humedad del aire, sino que reacciona con estos grupos OH. El Ejemplo 26 tiene un largo período de tiempo abierto de 50 min., pero en el caso del desarrollo de la resistencia mecánica temprana es manifiestamente más rápido que en el Ejemplo 20. Ésta es una combinación interesante para la práctica. El aldehído separado tiene varios grupos OH, y por lo tanto puede reaccionar con una parte de los grupos isocianato y de esta manera contribuir al endurecimiento. El Ejemplo 29 contiene, adicionalmente al PA1, todavía di(propilenglicol); las propiedades son similares a como en el caso del Ejemplo 20.

10 Todos los Ejemplos no formaron burbujas al realizar el endurecimiento. Los Ejemplos 25, 27 y 28 tenían un pequeño olor, mientras que los otros Ejemplos no tenían ningún olor perceptible.

15 Los Ejemplos 20 hasta 29 son una demostración de que es posible obtener un sistema modular que se compone de un componente **A** y de diferentes componentes **B**, que se diferencian manifiestamente en lo que se refiere a los períodos de tiempo disponibles para la elaboración, las resistencias mecánicas tempranas, las velocidades de endurecimiento, el olor así como las propiedades mecánicas, y por consiguiente se pueden adaptar a los requisitos de los diferentes usos.

20 Los Ejemplos comparativos 30 (que separa isobutiraldehído) y 31 (que separa metil-etil-cetona) tienen ambos una reactividad muy alta, lo cual conduce a un período de tiempo abierto indeseadamente corto. La respectiva mezcla, al realizar el endurecimiento no es aceptable para los usos mencionados.

El Ejemplo comparativo 32, que se endurece solamente a través de agua en el componente **B**, tiene ciertamente una reactividad aceptable y no tiene ningún olor perceptible, pero al realizar el endurecimiento se forman muchas burbujas, lo cual no es aceptable para los mencionados usos.

- 5 El Ejemplo comparativo 33, que se endurece a través de un polioliol, tiene ciertamente una reactividad aceptable, no tiene ningún olor y tampoco tiene burbujas, pero la superficie de la composición endurecida permanece, sin embargo, muy pegajosa, puesto que, a causa de la similar reactividad del agua procedente de la humedad del aire y del di(propilenglicol) con los grupos isocianato, una parte de las cadenas poliméricas situadas junto a la superficie no se endurece correctamente (se producen interrupciones de cadenas)

Tabla 7: **Ejemplos comparativos 30 hasta 33**

<b>Ejemplo</b>	<b>30 Ref*</b>	<b>31 Ref*</b>	<b>32 Ref*</b>	<b>33 Ref*</b>
Componente <b>A</b> según	Ej.1	Ej.1	Ej.1	Ej.1
Componente <b>B</b> según	Ej. 4	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Endurecedor en el componente <b>B</b>	PA7 agua	Cetimina, agua	sólo agua	Di(propilen- glicol)
NH <sub>2</sub> / NCO	0,6/1	0,6/1	-	-
H <sub>2</sub> O / NCO	-	-	-	0,6/1
NH <sub>2</sub> / NCO	0,8/1	0,8/1	1/1	-
Período de tiempo abierto (min.)	0,5	1,5	15	25
Resistencia mecánica temprana después de 30 min. (N/cm)	fija	fija	n.d.	n.d.
Resistencia mecánica temprana después de 120 min. (N/cm)	n.d.	n.d.	90	42
Período de tiempo hasta una resistencia a la tracción de 1 MPa (min.)	8	25	125	210
Resistencia a la tracción (MPa)	6,5	7,2	7,2	5,5*
Alargamiento de rotura (%)	440	400	330	500*
Shore A	44	47	46	35*
Formación de burbujas	ninguna	ninguna	muchísimas	ninguna
Olor	muy fuerte	muy fuerte	ninguno	ninguno

10

“n.d.” representa “no determinado” “Ref.” representa “comparación”

\* La composición endurecida tiene una superficie muy pegajosa.

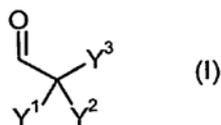
REIVINDICACIONES

1. Composición de poliuretano de dos componentes, que se compone de un primer componente **A** que comprende por lo menos un prepolímero de poliuretano **A1** con grupos extremos isocianato, preparado a partir de por lo menos un poliisocianato y de por lo menos un poliol

5 y de un segundo componente **B** que comprende

agua

así como por lo menos una polialdimina **B1**, que es obtenible a partir de por lo menos una poliamina **PA** que tiene grupos amino primarios alifáticos y de por lo menos un aldehído **ALD** pobre en olor, según la fórmula (I) o la fórmula (II)



10

realizándose que  $Y^1$  e  $Y^2$

o bien

15

independientemente uno de otro, representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un radical orgánico;

o

en común representan un anillo carbocíclico o heterocíclico, que tiene un tamaño del anillo comprendido entre 5 y 8, de manera preferida de 6, átomos.

e  $Y^3$

20

o bien

representa un grupo alquilo sustituido o no sustituido, que tiene por lo menos un heteroátomo;

o

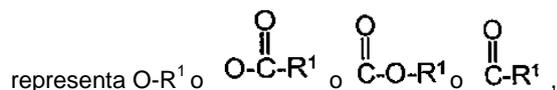
25

representa un grupo alquilo o alquileo ramificado o no ramificado con por lo menos 10 átomos de C;

o

representa un grupo arilo o arilalquilo sustituido o no sustituido;

o



30

representando  $R^1$  un grupo arilo, arilalquilo o alquilo con lo por menos 3 átomos de C y estando en cada caso sustituido o sin sustituir.

e  $Y^4$

o bien

representa un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido que tiene un tamaño del anillo comprendido entre 5 y 8, preferiblemente de 6, átomos;

o

representa , con  $R^2$  = alquilo, hidroxilo o alcoxi;

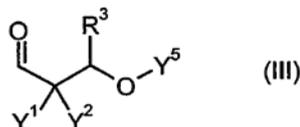
5

o

representa un grupo alquenilo o arilalquenilo sustituido o no sustituido con por lo menos 6 átomos de C.

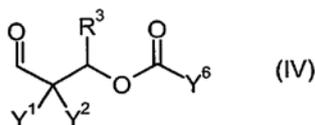
10 2. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el heteroátomo en  $Y^3$  se presenta en forma de un oxígeno de éter, un grupo carboxilo, un grupo de éster o un grupo hidroxilo.

3. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el aldehído **ALD** tiene la fórmula (III),



15 representando  $R^3$  e  $Y^5$ , independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilalquilo

4. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el aldehído **ALD** tiene la fórmula (IV),



realizándose que

20  $R^3$  tiene los significados ya descritos, y

$Y^6$

o bien

representa un átomo de hidrógeno;

o

25 representa un grupo alquilo o arilalquilo o arilo, que eventualmente tiene por lo menos un heteroátomo,

eventualmente contiene por lo menos un grupo carboxilo, y eventualmente contiene por lo menos un grupo de éster;

o

30 representa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificado, insaturado una vez o múltiples veces.

5. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque

$R^3$  representa un átomo de hidrógeno, así como

$Y^6$

o bien

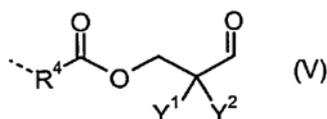
representa una cadena de alquilo lineal o ramificado con 11 hasta 30 átomos de carbono, eventualmente con por lo menos un heteroátomo, en particular con por lo menos un oxígeno de éter;

o

5 representa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificado insaturado una vez o múltiples veces con 11 hasta 30 átomos de carbono;

o

representa un radical de la fórmula (V) o (VI),



10

realizándose que

**R<sup>4</sup>** o bien

15 representa una cadena de alquilo lineal, o ramificado o cíclico con 2 hasta 16 átomos de carbono, eventualmente con por lo menos un heteroátomo, en particular con por lo menos un oxígeno de éter;

o

representa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificado o cíclico insaturado una vez o múltiples veces con 2 hasta 16 átomos de carbono;

y

20 **R<sup>5</sup>** representa una cadena de alquilo lineal o ramificado con 1 hasta 8 átomos de carbono.

6. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizada porque el aldehído **ALD**, utilizado para la preparación de la polialdimina, es obtenible mediante una reacción de esterificación de un β-hidroxi-aldehído con un ácido carboxílico, en particular sin la utilización de ningún disolvente, siendo preparado el β-hidroxi-aldehído eventualmente in situ a partir de formaldehído o respectivamente paraformaldehído, y de un segundo aldehído.

7. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque el aldehído **ALD** utilizado para la preparación de la polialdimina es obtenible mediante una reacción de esterificación de 3-hidroxi-pivalaldehído con un ácido carboxílico, en particular sin la utilización de ningún disolvente, siendo preparado el 3-hidroxi-pivalaldehído eventualmente in situ a partir de formaldehído o respectivamente paraformaldehído, y de isobutiraldehído.

8. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, caracterizada porque el ácido carboxílico utilizado para la preparación del aldehído **ALD** se selecciona entre el conjunto que comprende ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico y ácido sebácico, sus mezclas así como sus mezclas técnicas con ácidos grasos.

9. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque **Y<sup>1</sup> = Y<sup>2</sup>** son = metilo.

10. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el aldehído **ALD** tiene la fórmula (I) e  $Y^1$  representa un grupo hidroxilo,  $Y^2$  representa un átomo de hidrógeno e  $Y^3$  representa un grupo alquilo con por lo menos un grupo hidroxilo, en particular con más de un grupo hidroxilo.
- 5 11. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque la poliamina **PA** que tiene grupos amino primarios se selecciona entre el conjunto que se compone de 1,6-hexametilendiamina, MPMD, DAMP, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametilendiamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, IPDA, 1,3- y 1,4-xililendiamina, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano, 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tríciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diamino-ciclohexano, 1,4-diamino-2,2,2,6-trimetil-ciclohexano, poli(oxialquilen)-poliaminas que tienen teóricamente dos o tres grupos amino, en particular Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400 y Jeffamine® T-403, así como mezclas de dos o más de las poliaminas antes mencionadas.
- 10 12. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque para la preparación de la polialdimina **B1**, el aldehído **ALD** se emplea en una cantidad estequiométrica o en un exceso estequiométrico con relación a los grupos amino primarios de la poliamina **PA**.
- 15 13. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque el agua se presenta en el segundo componente **B** en forma libre o unida reversiblemente a un material de soporte.
14. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque el segundo componente **B** tiene por lo menos una molécula de agua por cada grupo aldimino.
- 20 15. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el polioliol para la preparación del prepolímero de poliuretano **A1** del primer componente **A** tiene una funcionalidad media de OH de 1,6 hasta 3.
- 25 16. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada porque el polioliol es un poli(oxialquilen)-polioliol, en particular un poli(oxialquilen)-diol o -triol, más en particular un poli(oxipropilen)-diol- o -triol, o un poli(oxipropilen)-diol o -triol rematado en los extremos con OE (óxido de etileno).
17. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 15 ó 16, caracterizada porque el polioliol es un poli(oxialquilen)-polioliol con un grado de insaturación de < 0,02 mEq/g y un peso molecular medio ponderado  $M_n$  de 1.000 hasta 30.000 g/mol.
- 30 18. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizada porque el polioliol es un polioliol preparado mediante una catálisis con DMC.
19. Composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque el prepolímero de poliuretano **A1** en el primer componente **A** y la polialdimina **B1** en el segundo componente **B** se presentan en la relación de 0,1 a 0,99, en particular de 0,4 a 0,8 equivalentes de grupos aldimino por cada equivalente de grupos isocianato.
- 35 20. Procedimiento para la mezclado de una composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 19, caracterizado porque el primer componente **A** y el segundo componente **B** se mezclan esencialmente de un modo homogéneo.
21. Procedimiento para la mezclado de una composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 19, caracterizado porque el primer componente **A** y el segundo componente **B** se mezclan en lo esencial capa por capa.
- 40 22. Procedimiento para la mezclado de acuerdo con la reivindicación 20 ó 21, caracterizado porque la mezclado de los dos componentes **A** y **B** se efectúa mediante un suplemento superior de dosificación, que contiene dos rotores dosificadores que engranan uno con otro, así como eventualmente de modo adicional mediante un mezclador estático colocado junto al orificio de salida de este suplemento superior de dosificación.
- 45 23. Procedimiento para la aplicación de una composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 19, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- mezclar los dos componentes **A** y **B**,
  - poner en contacto por lo menos una superficie de un cuerpo sólido con la composición de poliuretano mezclada,
  - endurecer la composición de poliuretano mezclada.
- 50 24. Procedimiento para la aplicación de acuerdo con la reivindicación 23, caracterizado porque la puesta en contacto con la superficie de un cuerpo sólido se efectúa en forma de una aplicación de una oruga sobre la superficie.

25. Utilización de una composición de poliuretano de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 19, como un pegamento, un material de estanqueidad o un recubrimiento, en particular como un pegamento o un material de estanqueidad.

5 26. Artículo, que está unido con continuidad de fuerza con una composición de poliuretano de dos componentes mezclada y endurecida, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 19.