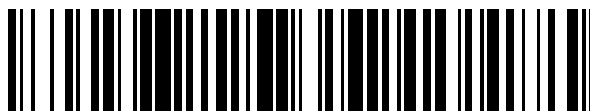


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 673**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2008 PCT/EP2008/053635**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2008 WO08116902**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2008 E 08718270 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2139936**

54 Título: **Composición de poliuretano que contiene dialdimina asimétrica**

30 Prioridad:

27.03.2007 EP 07105006

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.08.2020

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

BURCKHARDT, URS

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 777 673 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de poliuretano que contiene dialdimina asimétrica

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de las composiciones de poliuretano de curado por humedad y su uso, especialmente como adhesivos, selladores y revestimientos elásticos.

10 **Estado de la técnica**

15 Las composiciones de curado por humedad basadas en polímeros de poliuretano que tienen grupos isocianato, se han utilizado durante algún tiempo como adhesivos, selladores y revestimientos elásticos. Los polímeros de poliuretano utilizados allí se forman típicamente a partir de poliéter polioles y poliisocianatos. Estas composiciones, cuando se curan con humedad, tienden a burbujear a través del gas de dióxido de carbono liberado que no se disuelve o disipa lo suficientemente rápido.

20 Para reducir la formación de burbujas, se pueden añadir a las composiciones de poliuretano aminas protegidas terminalmente, también denominadas "endurecedores latentes", por ejemplo, polioxazolidinas, policetimidinas o polialdaminas. Sin embargo, esto puede reducir la estabilidad de almacenamiento de las composiciones.

Los documentos US 4.469.831 y US 4.853.454 describen composiciones de poliuretano que contienen polialdaminas y que tienen buena estabilidad al almacenamiento.

25 El documento WO 2004/013200 describe composiciones de poliuretano que comprenden polialdaminas específicas, que también tienen buena estabilidad al almacenamiento y que curan sin olor.

30 Sin embargo, las composiciones de poliuretano que contienen endurecedores latentes, especialmente aquellos basados en poliisocianatos aromáticos, normalmente tienen la desventaja de que se endurecen muy rápidamente, por lo que dan lugar a un tiempo abierto demasiado corto y por lo tanto la ventana de procesamiento es demasiado corta. Por otra parte, normalmente se liberan durante el curado productos de escisión volátiles y olorosos, especialmente aldehídos o cetonas, lo que resulta problemático o completamente indeseable según la aplicación.

35 **Compendio de la invención**

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de poliuretano de curado por humedad que sean estables en el almacenamiento, tengan un tiempo abierto prolongado y una alta velocidad de curado y curen sin la formación de burbujas.

40 Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que las composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 resuelven este problema. Estas composiciones comprenden dialdaminas asimétricas específicas, como resultado de lo cual son al mismo tiempo estables en el almacenamiento, tienen un tiempo abierto prolongado y una alta velocidad de curado y curan sin burbujas. En una realización preferida, estas composiciones también son inodoras, antes, durante y después de su curado. Las composiciones pueden tener una configuración de un componente o de dos componentes y se pueden utilizar como adhesivo, sellador, composición de encapsulación o revestimiento. Se ha descubierto que un uso particularmente ventajoso es como sellador.

50 La invención proporciona adicionalmente un procedimiento para la unión adhesiva como se reivindica en la reivindicación 15, un procedimiento para sellado como se reivindica en la reivindicación 16 y un procedimiento para revestimiento como se reivindica en la reivindicación 17.

Finalmente, la composición curada como se reivindica en la reivindicación 12 y los artículos unidos mediante adhesivo, sellados o revestidos mediante los procedimientos descritos como se reivindica en la reivindicación 18 forman parte del objeto de estudio de la presente invención.

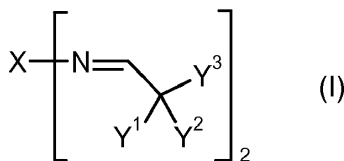
55 Las realizaciones preferidas de la invención son el objeto de estudio de las reivindicaciones dependientes.

Formas de llevar a cabo la invención

60 La presente invención proporciona una composición que comprende

- a) al menos un poliisocianato **P** que tiene grupos isocianato aromáticos,
y

b) al menos una dialdimina **A** de fórmula (I).



5 En esta estructura, X es el radical de una diamina **DA** con dos grupos amino primarios después de la eliminación de estos dos grupos amina. Además, Y¹ e Y² son cada uno independientemente un radical hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o Y¹ e Y² juntos son un radical hidrocarbonado divalente que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y es parte de un anillo carbocíclico opcionalmente sustituido que tiene de 5 a 8, preferiblemente 6, átomos de carbono.

10 Además Y³ es un radical hidrocarbonado monovalente que tiene opcionalmente al menos un heteroátomo, especialmente oxígeno en forma de grupos éter, carbonilo o éster.

15 Una condición esencial para la invención es que al menos uno de los dos grupos amino primarios de la diamina **DA** sea un grupo amino alifático, y que los dos grupos amino primarios de la diamina **DA** difieran entre sí o bien en el número de átomos de hidrógeno en los átomos de carbono (C_α) en la posición α con respecto al grupo amino concreto en al menos uno o bien en el número de átomos de hidrógeno en los átomos de carbono (C_β) en la posición β con respecto al grupo amino concreto en al menos dos.

20 En el presente documento, el término "polímero" comprende, un conjunto de macromoléculas que son químicamente homogéneas pero diferentes con relación al grado de polimerización, la masa molar y la longitud de la cadena, que se ha preparado mediante una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación). En segundo lugar, el término también comprende derivados de tal conjunto de macromoléculas de las polirreacciones, es decir, compuestos que se han obtenido a partir de reacciones, por ejemplo, adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas y que pueden ser químicamente homogéneos o químicamente no homogéneos. El término también comprende adicionalmente los denominados prepolímeros, es decir, aductos preliminares oligoméricos reactivos, cuyos grupos funcionales están implicados en la formación de macromoléculas.

30 El término "polímero de poliuretano" abarca todos los polímeros preparados mediante el denominado procedimiento de poliadición de diisocianato. Esto también incluye aquellos polímeros que están casi o completamente libres de grupos uretano. Los ejemplos de polímeros de poliuretano son poliéter poliuretanos, poliéster poliuretanos, poliéter poliureas, poliureas, poliéster poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

35 En el presente documento, las sustancias que se nombran comenzando por "poli" tales como polialdimina, poliisocianato, poliol o poliamina se refieren a sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales que aparecen en su nombre por molécula.

40 El término "grupo isocianato aromático" en el presente documento se refiere a un grupo isocianato que está unido a un átomo de carbono aromático.

45 El término "grupo amino primario" en el presente documento se refiere a un grupo NH₂ que está unido a un radical orgánico, mientras que el término "grupo amino secundario" se refiere a un grupo NH que está unido a dos radicales orgánicos, que también pueden formar parte de un anillo juntos.

50 Un "grupo amino alifático" se refiere a un grupo amino que está unido a un radical alifático, cicloalifático o arilalifático. Se diferencia de un "grupo amino aromático" que está directamente unido a un radical aromático o heteroaromático, como por ejemplo en la anilina o la 2-aminopiridina.

En este documento, "tiempo abierto" se refiere al tiempo durante el cual la composición se puede procesar después de que los grupos isocianato del poliisocianato han entrado en contacto con agua.

55 La composición comprende al menos un poliisocianato **P** que tiene grupos isocianato aromáticos.

En una primera realización, el poliisocianato **P** que tiene grupos isocianatos aromáticos es un polímero de poliuretano **PUP** que tiene grupos isocianato aromáticos.

Un polímero de poliuretano **PUP** adecuado es especialmente obtenible a partir de la reacción de al menos un polioliol con al menos un poliisocianato aromático. Esta reacción se puede llevarse a cabo haciendo reaccionar el polioliol y el poliisocianato utilizando métodos habituales, por ejemplo, a temperaturas de 50°C a 100°C, opcionalmente con el uso adicional de catalizadores adecuados, midiéndose el poliisocianato de tal manera que sus grupos isocianato estén presentes en un exceso estequiométrico con respecto a los grupos hidroxilo del polioliol. El poliisocianato se mide ventajosamente de manera que se mantenga una razón NCO/OH de 1,3 a 5, especialmente una de 1,5 a 3. Se entiende aquí que la razón NCO/OH significa la razón del número de grupos isocianato utilizados con respecto al número de grupos hidroxilo utilizados. Preferiblemente, en el polímero de poliuretano **PUP** después de la reacción de todos los grupos hidroxilo del polioliol, preferiblemente queda un contenido de grupos isocianatos libres de 0,5 a 15% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10% en peso.

Opcionalmente, el polímero de poliuretano **PUP** se puede preparar con el uso adicional de plastificantes, en cuyo caso los plastificantes utilizados no contienen ningún grupo que sea reactivo con los isocianatos.

Los polioles utilizados para la producción de un polímero de poliuretano **PUP** pueden ser, por ejemplo, los siguientes polioles comerciales o mezclas de los mismos:

- Polioxialquilenpolioles, también conocidos como polieterpolioles u oligoeteroles, que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, posiblemente polimerizados con la ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos, por ejemplo, agua, amoníaco o compuestos que tienen varios grupos OH o NH, por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isoméricos, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, anilina y mezclas de los compuestos antes mencionados. Es posible utilizar polioxialquilenpolioles que tengan un bajo grado de insaturación (medido de acuerdo con la norma ASTM D-2849-69 y referido en miliequivalentes de insaturación por gramo de polioliol (mEq/g)), preparados, por ejemplo, con la ayuda de catalizadores de complejo de cianuro de doble metal (catalizadores DMC), o polioxialquilenpolioles con un mayor grado de insaturación, preparados con la ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH, CsOH o alcóxidos de metales alcalinos.

Son particularmente adecuados los polioxialquilenpolioles y -trioles, en particular polioxipropilendiolos y polioxipropilentroles.

Son especialmente adecuados los polioxipropilendiolos y -trioles que tienen un grado de insaturación inferior a 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1.000 – 30.000 g/mol, y también polioxipropilendiolos y -trioles con un peso molecular de 400-8.000 g/mol.

Del mismo modo, son particularmente adecuados los denominados polioxipropilendiolos terminados en óxido de etileno ("protegidos terminalmente con EO", protegidos terminalmente con óxido de etileno). Los últimos son polioxipropilendiolos-polioxietilendiolos específicos que se obtienen, por ejemplo, mediante la alcoxilación adicional de polioxipropilendiolos puros, especialmente polioxipropilendiolos y -trioles, con óxido de etileno al completarse la reacción de poliproxilación y tienen como resultado grupos hidroxilo primarios.

- Poliéter-polioles injertados con estireno-acrilonitrilo o acrilonitrilo- metacrilato de metilo.
- Poliéster polioles también conocidos como oligoesteres, preparados, por ejemplo, a partir de alcoholes di- a tri-hidroxilados, por ejemplo, 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano o mezclas de los alcoholes antes mencionados con ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos o ésteres, 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 y también poliéster polioles formados a partir de lactonas, por ejemplo, a partir de ϵ -caprolactona.
- Policarbonato polioles, como los que se pueden obtener haciendo reaccionar, por ejemplo, alcoholes mencionados anteriormente - utilizados para construir los poliéster polioles - con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno.
- Poliacrilato y polimetacrilato polioles.
- Grasas y aceites polihidroxifuncionales, por ejemplo, grasas y aceites naturales, especialmente aceite de ricino; o polioles – conocidos como polioles oleoquímicos - obtenidos mediante modificación química de grasas y aceites naturales, por ejemplo los poliésteres epoxídicos o poliésteres epoxídicos obtenidos por epoxidación de aceites insaturados y la posterior apertura del anillo con ácidos o alcoholes carboxílicos, o polioles obtenidos por hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados; o polioles obtenidos a partir de grasas y aceites naturales mediante procedimientos de degradación tales como alcoholisis u ozonólisis y posterior enlace químico, por ejemplo mediante transesterificación o dimerización, de los productos de

degradación o derivados de los mismos obtenidos de esta manera. Los productos de degradación adecuados de grasas y aceites naturales son especialmente ácidos grasos y alcoholes grasos, y también ésteres de ácidos grasos, especialmente los ésteres metílicos (FAME), que se pueden derivatizar, por ejemplo, mediante hidroformilación e hidrogenación a ésteres de ácidos grasos hidroxilados.

- 5 – Polioles polihidrocarbonados, también conocidos como oligohidrocarbonoles, por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno, etileno-butileno o etileno-propileno-dieno polihidroxifuncionales, como los producidos, por ejemplo, por Kraton Polymers, o copolímeros polihidroxifuncionales de dienos tales como 1,3-butanodieno o mezclas de dienos y monómeros de vinilo tales como estireno, acrilonitrilo o isobutileno, o polibutadieno polioles polihidroxifuncionales, por ejemplo, los que se preparan por copolimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico y también se pueden hidrogenar.
- 10 – Copolímeros de acrilonitrilo/butadieno polihidroxifuncionales, como los que se pueden preparar, por ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo (disponibles comercialmente con el nombre Hycar® CTBN de Hanse Chemie).
- 15 Estos polioles mencionados tienen preferiblemente un peso molecular promedio de 250-30.000 g/mol, especialmente de 400-20.000 g/mol, y preferiblemente tienen una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 1,6 a 3.

Además de estos polioles mencionados, se pueden utilizar adicionalmente pequeñas cantidades de alcoholes di- o polihidroxilados de bajo peso molecular, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isoméricos, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos diméricos, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, alcoholes de azúcares tales como xilitol, sorbitol o manitol, azúcares tales como sacarosa, otros alcoholes polihidroxilados superiores, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- y polihidroxilados mencionados anteriormente, y mezclas de los alcoholes mencionados anteriormente, en la producción del polímero de poliuretano **PUP**. También es posible utilizar pequeñas cantidades de polioles con una funcionalidad OH promedio de más de 3, por ejemplo, polioles de azúcares.

Los poliisocianatos utilizados para la producción de un polímero de poliuretano aromático que contiene un grupo isocianato **PUP** que tienen grupo isocianato aromáticos, son poliisocianatos aromáticos, especialmente los diisocianatos. Los poliisocianatos aromáticos adecuados son, por ejemplo, diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno y cualquier mezcla deseada de estos isómeros (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y cualquier mezcla deseada de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos MDI (MDI polimérico o PMDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), diisocianato de dianisidina (DADI), oligómeros y polímeros de los isocianatos mencionados anteriormente, y cualquier mezcla deseada de los isocianatos mencionados anteriormente. Se prefieren MDI y TDI.

Los poliisocianatos aromáticos mencionados están disponibles comercialmente.

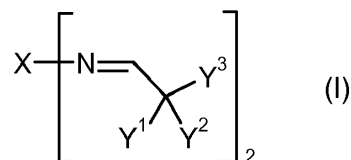
40 En una segunda realización, el poliisocianato **P** que tiene grupos isocianato aromáticos es un poliisocianato aromático **PI**. El poliisocianato aromático **PI** representa en particular un diisocianato aromático, o un oligómero de bajo peso molecular de un diisocianato aromático, o un derivado de un diisocianato aromático, o cualquier mezcla deseada de estos isocianatos. Los poliisocianatos aromáticos **PI** adecuados son, por ejemplo, diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno y cualquier mezcla deseada de estos isómeros (TDI), diisocianato 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y cualquier mezcla deseada de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polimérico o PMDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), diisocianato de dianisidina (DADI), oligómeros y polímeros de los isocianatos mencionados anteriormente, y cualquier mezcla deseada de los isocianatos mencionados anteriormente.

50 Los poliisocianatos **PI** preferidos son formas de MDI (denominado "MDI modificado") que son líquidas a temperatura ambiente, que son mezclas de MDI con derivados de MDI, por ejemplo, MDI carbodiimidias, MDI uretoniminas o MDI uretanos, conocidos, por ejemplo, bajo nombres comerciales tales como Desmodur® CD, Desmodur® PF, Desmodur® PC (todos de Bayer), Lupranat® MM 103 (de BASF), Isonate® M 143 (de Dow), Suprasec® 2020, Suprasec® 2388 (ambos de Huntsman); formas técnicas de PMDI, por ejemplo, las disponibles bajo nombres comerciales tales como Desmodur® VL, VL 50, VL R 10, VL R 20 y Desmodur® VKS 20 F (todos de Bayer), Lupranat® M 10 R, Lupranat® M 20 R (ambos de BASF), Isonate® M 309, Voranate® M 229, Voranate M® 580 (todos de Dow), Suprasec® 5025, Suprasec® 2050, Suprasec® 2487 (todos de Huntsman); así como formas técnicas de TDI oligomérico, por ejemplo, Desmodur® IL (Bayer). Los poliisocianatos mencionados anteriormente son generalmente mezclas de sustancias con diferentes grados de oligomerización y/o estructuras químicas. Preferiblemente tienen una funcionalidad NCO promedio de 2,1 a 4,0 y contienen especialmente grupos isocianurato, iminooxadiazinodiona, uretdiona, uretano, biuret, alofanato, carbodiimida, uretonimina u oxadiazinatriona.

En una tercera realización, el poliisocianato **P** es una mezcla que consiste en al menos un polímero de poliuretano **PUP** y al menos un poliisocianato **PI**, como se describió anteriormente.

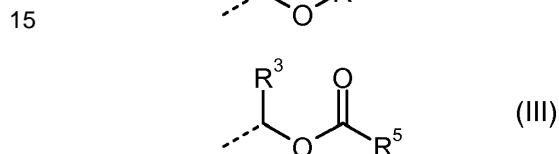
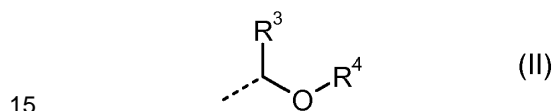
Típicamente, el poliisocianato **P** está presente en una cantidad de 5 a 95% en peso, preferiblemente en una cantidad de 10 a 90% en peso, basado en la composición total. En composiciones cargadas, es decir las composiciones que contienen una carga, el poliisocianato **P** está presente preferiblemente en una cantidad de 5 a 60% en peso, especialmente de 10 a 50% en peso, basado en la composición total.

5 La composición comprende, además de un poliisocianato **P** que tiene grupos isocianato aromáticos, al menos una dialdimina **A** de fórmula (I).



10 preferiblemente Y^1 e Y^2 representan cada uno un grupo metilo.

preferiblemente Y^3 representan un radical de fórmula (II) o (III),



20 donde R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilalquilo, especialmente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un átomo de hidrógeno;

R^4 es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 30, especialmente de 11 a 30, átomos de carbono, que opcionalmente contiene heteroátomos; y

R^5

25 es un átomo de hidrógeno, o

es un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30, especialmente de 11 a 30, átomos de carbono, opcionalmente con componentes cíclicos y opcionalmente con al menos un heteroátomo, o

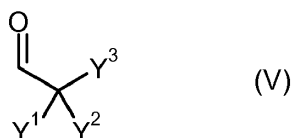
es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado, que tiene de 5 a 30 átomos de carbono, o

es un anillo de 5 o 6 miembros aromático o heteroaromático, opcionalmente sustituido.

30 más preferiblemente Y^3 es un radical de fórmula (III).

Las líneas discontinuas en las fórmulas en este documento representan cada una el enlace entre un sustituyente y el correspondiente radical molecular.

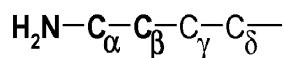
35 Una dialdimina **A** de fórmula (I) se puede obtener mediante una reacción de condensación con eliminación de agua entre al menos una diamina **DA** de fórmula (IV) y al menos un aldehído **ALD** de fórmula (V). El aldehído **ALD** de fórmula (V) se utiliza aquí estequiométricamente o en un exceso estequiométrico con respecto a los grupos amino de la diamina.



45 En las fórmulas (IV) y (V), X, Y^1 , Y^2 e Y^3 representan cada uno las definiciones ya mencionadas.

Es esencial para la presente invención que los dos grupos amino primarios de la diamina **DA** difieran ente sí en el número de átomos de hidrógeno de los átomos de carbono (C_α) en la posición α (= posición 1) con respecto a los

grupos amino concretos en al menos uno, o en el número de átomos de hidrógeno de los átomos de carbono (C_{β}) en la posición β (= posición 2) con respecto a los grupos amino concretos en al menos dos.



5 La diamina **DA** por lo tanto, tiene diferentes patrones de sustitución en los átomos de carbono α y en los átomos de carbono β con respecto al grupo amino concreto. Las diaminas que tienen tales sustituciones diferentes también se denominan en el presente documento "asimétricas". Esta sustitución diferente conduce a una reactividad diferente de los dos grupos amino primarios, especialmente con grupos isocianato.

10 Por lo tanto, la diamina **DA** difiere, en una realización, en el patrón de sustitución en los átomos de carbono que están en la posición α con respecto a los grupos amino primarios.

15 Tales diaminas **DA** son, por ejemplo, 1,2-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 1,3-butanodiamina, 1,3-diaminopentano (DAMP), 4-aminoetilalanina, 4-aminometilalanina, 4-[(4-aminociclohexil)metil]anilina, 2-aminoetilalanina, 2-aminometilalanina, 2-[(4-aminociclohexil)metil]anilina y 4-[(2-aminociclohexil)metil]anilina.

20 En otra realización, la diamina **DA** difiere por lo tanto en el patrón de sustitución en los átomos de carbono que están en la posición β con respecto a los grupos amino primarios.

Tales diaminas **DA** son, por ejemplo, 2,2,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,5-diamino-2-butil-2-etilpentano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= diamina de isoforona = IPDA) y 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMEDA).

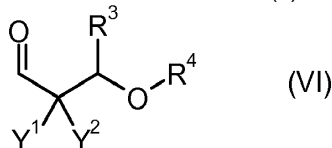
25 La diamina **DA** tiene dos grupos amino primarios, al menos uno de los cuales es alifático. El segundo grupo amino puede ser un grupo amino alifático o aromático.

30 No se considera que las diaminas **DA** de fórmula (IV) incluyan diaminas cuyos grupos amino difieren entre sí solo en un átomo de hidrógeno en los átomos de carbono (C_{β}) en la posición β con respecto a los grupos amino concretos. Un ejemplo de tal diamina, que no es una diamina **DA** es 2-metilpentametildiamina (= 1,5-diamino-2-metilpentano = MPMD). Tampoco se considera que las diaminas **DA** de fórmula (IV) incluyan diaminas cuyos grupos amino difieren entre sí solo en el número de átomos de hidrógeno de los átomos de carbono (C_{γ} o C_{δ}) en la posición γ o δ con respecto a los grupos amino concretos. En todos estos casos, el patrón de sustitución diferente en la diamina solo da como resultado una diferencia insignificante, si la hubiera, en la reactividad de los grupos amino, especialmente con los grupos isocianato.

35 La diamina **DA** de fórmula (IV) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en 1,3-diaminopentano (DAMP), 1,5-diamino-2-butil-2-etil-pentano, 2,2,4-trimetilhexametildiamina (TMD) y 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= diamina de isoforona = IPDA).

40 El aldehído **ALD** que se puede utilizar para preparar una dialdimina **A** de fórmula (I) tiene la fórmula (V) y es un aldehído alifático terciario o cicloalifático terciario. Los aldehídos **ALD** adecuados son, por ejemplo, pivalaldehído (= 2,2-dimetil-propanal), 2,2-dimetil-butanal, 2,2-dietil-butanal, 1-metil-ciclopentano carboxaldehído, 1-metil-ciclohexano carboxaldehído; éteres formados a partir de 2-hidroxi-2-metilpropanal y alcoholes tales como propanol, isopropanol, butanol y 2-etilhexanol; éteres formados a partir de ácido 2-formil-2-metilpropiónico o ácido 3-formil-3-metilbutírico y alcoholes tales como propanol, isopropanol, butanol y 2-etilhexanol; éteres formados a partir de 2-hidroxi-2-metilpropanal y ácidos carboxílicos tales como ácido butírico, ácido isobutírico y ácido 2-etilhexanoico; y éteres y éteres descritos como particularmente adecuados más adelante, de 3-hidroxi-propanales –butanales o análogos de aldehídos superiores 2,2-disustituídos, especialmente de 2,2-dimetil-3-hidroxi-propanal.

50 En una realización, los aldehídos **ALD** particularmente adecuados de fórmula (V) son aldehídos **ALD1** de fórmula (VI), es decir, aldehídos **ALD** de fórmula (V) con el radical Y^3 de fórmula (II).



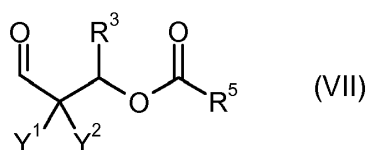
55 En la fórmula (VI) Y^1 y Y^2 son preferiblemente cada uno un grupo metilo y R^3 es preferiblemente un átomo de hidrógeno.

Los aldehídos **ALD1** de fórmula (VI) son éteres de 3-hidroxi-aldehídos 2,2-disustituídos alifáticos, arilalifáticos o cicloalifáticos con alcoholes o fenoles de fórmula R^4-OH , por ejemplo, alcoholes grasos o fenol. A su vez, se pueden obtener 3-hidroxi-aldehídos 2,2-disustituídos adecuados a partir de reacciones aldólicas, especialmente reacciones

aldólicas cruzadas, entre aldehídos alifáticos primarios o secundarios, especialmente formaldehído, y aldehídos alifáticos secundarios, arilalifáticos secundarios o cicloalifáticos secundarios, por ejemplo, isobutiraldehído, 2-metilbutiraldehído, 2-etilbutiraldehído, 2-metilvaleraldehído, 2-etilcapronaldehído, ciclopentanocarboxaldehído, ciclohexanocarboxaldehído, 1,2,3,6-tetrahidrobenzaldehído, 2-metil-3-fenil-propionaldehído, 2-fenilpropionaldehído (hidratropaldehído), o difenilacetaldehído. Los ejemplos de 3-hidroxialdehídos 2,2-disustituídos adecuados son 2,2-dimetil-3-hidroxiopropanal, 2-hidroxi-2-metil-butanal, 2-hidroxi-2-etil-butanal, 2-hidroxi-2-metil-pentanal, 2-hidroxi-2-etil-hexanal, 1-hidroxi-2-metil-ciclohexanocarboxaldehído, 1-hidroxi-2-metil-ciclohexanocarboxaldehído 1-hidroxi-2-metil-ciclohex-3-encarboxaldehído, 2-hidroxi-2-metil-3-fenil-propanal, 3-hidroxi-2-metil-2-fenil-propanal y 3-hidroxi-2,2-difenil-propanal.

Los ejemplos de tales aldehídos **ALD1** de fórmula (VI) que se deben mencionar son 2,2-dimetil-3-(2-etilhexiloxi)propanal, 2,2-dimetil-3-lauroxiopropanal, 2,2-dimetil-3-estearoxi-propanal, 3-ciclohexiloxi-2,2-dimetil-propanal y 2,2-dimetil-3-fenoxipropanal.

En una realización adicional, los aldehídos **ALD** de fórmula (V) particularmente adecuados son aldehídos **ALD2** de fórmula (VII), es decir, aldehídos **ALD** de fórmula (V) con el radical Y^3 de fórmula (III).



En la fórmula (VII), Y^1 e Y^2 son preferiblemente cada uno un grupo metilo y R^3 es preferiblemente un átomo de hidrógeno.

Los aldehídos **ALD2** de fórmula (VII) son ésteres de los 3-hidroxialdehídos 2,2-disustituídos ya descritos con ácidos carboxílicos adecuados.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos alifáticos saturados, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido 2-etilcaproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido aráquico; ácidos carboxílicos alifáticos monoinsaturados tales como ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúico; ácidos carboxílicos alifáticos poliinsaturados tales como ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleostearico, ácido araquidónico; ácidos carboxílicos cicloalifáticos tales como ácido ciclohexanocarboxílico; ácidos carboxílicos arilalifáticos tales como ácido fenilacético; ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido naftoico, ácido toluico, ácido anísico; isómeros de estos ácidos; mezclas de ácidos grasos procedentes de la hidrólisis industrial de aceites y grasas naturales, por ejemplo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de coco, aceite de almendra de palma y aceite de palma aceitera; y monoalquil- y monoaril- dicarboxilatos, como los obtenidos a partir de la monoesterificación de ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidroisofáltico, ácido hexahidrotereftálico, ácido 3,6,9-trioxaundecanoico y derivados similares de polietilenglicol, con alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, homólogos superiores e isómeros de estos alcoholes.

Los aldehídos **ALD2** preferidos de fórmula (VII) son 3-benzoiloxi-2,2-dimetilpropanal, 3-ciclohexanoiloxi-2,2-dimetilpropanal, 2,2-dimetil-3-(2-etilhexiloxi)propanal, 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-miristoiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-palmitoiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-estearoiloxipropanal y ésteres análogos de otros 3-hidroxialdehídos 2,2-disustituídos.

En una realización particularmente preferida, R^5 se selecciona del grupo que consiste en fenilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo y los grupos alquilo C_{11} , C_{13} , C_{15} y C_{17} .

El 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal es el más preferido como aldehído de fórmula (VII).

En un método de preparación preferido del aldehído **ALD2** de fórmula (VII), se hace reaccionar un 3-hidroxialdehído 2,2-disustituído, por ejemplo, 2,2-dimetil-3-hidroxiopropanal, que se puede preparar, por ejemplo, a partir de formaldehído (o paraformaldehído) e isobutiraldehído, opcionalmente in situ, con un ácido carboxílico para proporcionar el correspondiente éster. La esterificación se puede llevar a cabo sin el uso de disolventes por métodos conocidos, descritos por ejemplo por Houben-Weyl, en "Methoden der organischen Chemie" [Methods of Organic Chemistry], vol. VIII, páginas 516 - 528.

Los aldehídos **ALD2** de fórmula (VII) se prefieren sobre los aldehídos **ALD1** de fórmula (VI) debido a su facilidad de preparación.

5 En una realización particularmente preferida, el aldehído **ALD** de fórmula (V) es inodoro. Se entiende que una sustancia "inodora" representa una sustancia que tiene un olor tan bajo que la mayoría de los seres humanos no puede olerla, es decir, no la pueden percibir con la nariz.

10 Los aldehídos **ALD** inodoros de fórmula (V) son, por un lado, especialmente aldehídos **ALD1** de fórmula (VI) en la que el radical R⁴ es un radical hidrocarbonado que tiene de 11 a 30 átomos de carbono y opcionalmente contiene heteroátomos.

15 Por otro lado, los aldehídos **ALD** inodoros de fórmula (V) son especialmente aldehídos **ALD2** de fórmula (VII) en la que el radical R⁵ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 11 a 30 átomos de carbono, opcionalmente con componentes cíclicos, y que tiene opcionalmente al menos un heteroátomo, especialmente que tiene al menos un oxígeno etérico, o una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada mono- o poliinsaturada que tiene de 11 a 30 C átomos.

20 Los ejemplos de aldehídos **ALD2** inodoros de fórmula (VII) son productos de esterificación de los 3-hidroxialdehídos 2,2-disustituídos ya mencionados con ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margarico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúcico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido araquidónico y mezclas de ácidos grasos de la hidrólisis industrial de aceites y grasas naturales, por ejemplo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de coco, aceite de almendra de palma y aceite de palma aceitera.

25 Los aldehídos inodoros preferidos de fórmula (VII) son 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-miristoiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-palmitoiloxipropanal y 2,2-dimetil-3-estearoiloxipropanal. Se prefiere particularmente el 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal.

30 La dialdimina **A** de fórmula (I) tienen la propiedad de que no reaccionan con isocianatos en ausencia de agua. Esto significa, más concretamente, que sus radicales X, Y¹, Y² e Y³ no tienen radicales que sean reactivos con grupos isocianato. Más concretamente, X, Y¹, Y² e Y³ no tienen grupos hidroxilo, grupos amino primarios o secundarios, grupos mercapto ni otros grupos con hidrógeno activo.

35 Las dialdiminas **A** de fórmula (I) también tienen la propiedad de que sus grupos aldimino no pueden tautomerizarse a grupos enamino, ya que no contienen hidrógeno como sustituyentes en la posición α del átomo de carbono del grupo aldimino. Debido a esta propiedad, forman, junto con poliisocianatos **P** que tienen grupos isocianato aromáticos, mezclas particularmente almacenables, es decir, con viscosidad sustancialmente estable.

40 Las dialdiminas **A** que han sido preparadas a partir de aldehídos inodoros de la realización particularmente preferida descrita anteriormente son inodoros. Tales dialdiminas **A** inodoras son particularmente preferidas. Para muchas aplicaciones, la falta de olor es una gran ventaja o un prerrequisito indispensable, especialmente en espacios cerrados, por ejemplo, en el interior de edificios o vehículos, y en aplicaciones a gran escala, por ejemplo, en caso de aplicación de revestimientos de suelos.

45 Las dialdiminas **A** son estables en el almacenamiento bajo condiciones adecuadas, especialmente en ausencia de humedad. Cuando entra humedad, sus grupos aldimino se pueden hidrolizar formalmente a grupos amino a través de intermedios, liberando el correspondiente aldehído **ALD** de fórmula (V) utilizado para preparar la dialdimina **A**. Puesto que esta reacción de hidrólisis es reversible y el equilibrio químico está claramente en el lado de la aldimina, se puede suponer que solo una parte de los grupos aldimino se hidroliza en ausencia de grupos reactivos hacia las aminas.

50 En presencia de grupos isocianato, el equilibrio de la hidrólisis se desplaza debido a que los grupos aldimino que estén siendo hidrolizados reaccionan irreversiblemente con los grupos isocianato para formar grupos urea. La reacción de los grupos isocianato con los grupos aldimino que están siendo hidrolizados no necesariamente tiene que tener lugar a través de grupos amino libres. Se apreciará que también son posibles reacciones con intermedios de la reacción de hidrólisis. Por ejemplo, es concebible que un grupo aldimino que esté siendo hidrolizado reaccione directamente hemiaminal con un grupo isocianato.

60 La dialdimina **A** está preferiblemente presente en la composición en una cantidad ligeramente superestiométrica, estequiométrica o subestequiométrica, basada en los grupos isocianato. La dialdimina **A** de fórmula (I) está presente ventajosamente en la composición en una cantidad tal que la razón entre el número de grupos aldimino y el número de grupos isocianato es de 0,1 a 1,1, especialmente de 0,15 a 1,0, más preferiblemente de 0,2 a 0,9.

Las dialdiminas **A** utilizadas también pueden ser mezclas de diferentes dialdiminas **A**. Más concretamente, es posible utilizar mezclas de diferentes dialdiminas **A** que han sido preparadas a partir de mezclas de diferentes diaminas **DA** de fórmula (IV) y/o mezclas de diferentes aldehídos **ALD** de fórmula (V).

5 También es posible que, además de al menos una dialdimina **A**, estén presentes otras polialdiminas en la composición. Por ejemplo, es posible hacer reaccionar una diamina **DA** de fórmula (IV) con una mezcla que comprende un aldehído **ALD** y un dialdehído. Igualmente es posible utilizar para este fin una mezcla de aldehídos que, además de un aldehído **ALD**, comprenda aldehídos adicionales.

10 Además de al menos un poliisocianato **P** que tiene grupos isocianato aromáticos y al menos una dialdimina **A** de fórmula (I) la composición puede comprender adicionalmente agentes auxiliares y aditivos.

La composición reacciona con agua o humedad y, por lo tanto, está entrecruzada. Cuando está presente suficiente agua para convertir una gran parte o la totalidad de los grupos isocianato, esto da lugar a una composición curada que tiene excelentes propiedades mecánicas. Por lo tanto, la composición se puede describir como de "curado por humedad".

La composición puede estar presente en forma de una composición de un componente o en forma de una composición de dos componentes. Las composiciones de un componente tienen la ventaja de que se pueden aplicar sin una operación de mezclado, mientras que las composiciones de dos componentes tienen la ventaja de que curan más rápidamente y pueden contener, como componentes, sustancias que no se pueden almacenar junto con isocianatos.

En una realización, la composición está presente en forma de una composición de un componente.

25 Un poliisocianato **P** preferido, que tiene grupos isocianato aromáticos en la composición de un componente es un polímero de poliuretano **PUP**, como se describió anteriormente.

Los agentes auxiliares y aditivos adecuados para la composición de un componente son, por ejemplo, las siguientes sustancias:

- 30 - plastificantes, por ejemplo, ésteres de ácido carboxílico tales como ftalatos, por ejemplo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo o ftalato de diisodecilo, adipatos, por ejemplo, adipato de dioctilo, azelatos y sebacatos, ésteres fosfóricos y sulfónicos orgánicos o polibutenos;
- disolventes;
- 35 - cargas inorgánicas y orgánicas, por ejemplo, carbonatos de calcio molidos o precipitados, que están opcionalmente revestidos con estearatos, negros de humo, especialmente negros de humo producidos industrialmente (en lo sucesivo denominados "negro de carbón"), barita (BaSO₄, también conocido como espato pesado), caolinas, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, sílices, especialmente sílices altamente dispersas de procedimientos de pirólisis, polvos de PVC o esferas huecas;
- fibras, por ejemplo, de polietileno;
- 40 - pigmentos, por ejemplo, dióxido de titanio u óxidos de hierro;
- catalizadores, que aceleran la hidrólisis de los grupos aldimino, especialmente ácidos o compuestos que son hidrolizables a ácidos, por ejemplo ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido benzoico, ácido salicílico o ácido 2-nitrobenzoico, anhídridos de ácidos carboxílicos orgánicos tales como anhídrido ftálico o anhídrido hexahidroftálico, ésteres de sililo de ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos orgánicos tales como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecylbencenosulfónico u otros ácidos orgánicos o inorgánicos;
- 45 - catalizadores que aceleran la reacción de los grupos isocianato con agua, especialmente compuestos metálicos, por ejemplo, compuestos de estaño tales como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, diestearato de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dicloruro de dibutilestaño y óxido de dibutilestaño, carboxilatos de estaño(II), estannoxanos, tales como laurilestannoxano, compuestos de bismuto tales como octoato de bismuto (III), neodecanoato de bismuto (III) u oxinatos de bismuto (III); y aminas terciarias, por ejemplo, 2,2'-dimorfolinodietil éter y otros derivados de éter de morfolina;
- modificadores de la reología, por ejemplo, espesantes o agentes tixotrópicos, por ejemplo, compuestos de urea, ceras de poliamida, bentonitas o sílices ahumadas;
- 55 - diluyentes reactivos y entrecruzadores, por ejemplo poliisocianatos monoméricos tales como MDI, TDI, mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polimérico o PMDI), y oligómeros de estos poliisocianatos, especialmente en forma de isocianuratos, carbodiimidas, uretoniminas, biurets, alofanatos o iminooxadiazinodionas, aductos de poliisocianatos monoméricos con polioles de cadena corta, y también hidrazida de ácido adípico y otras dihidrazidas, así como aminas protegidas terminalmente en forma de aldiminas, cetiminas, oxazolidinas o enaminas;
- 60 - desecantes, por ejemplo, tamices moleculares, óxido de calcio, isocianatos altamente reactivos, tales como isocianato de p-tosilo, ésteres de ácido ortofórmico, alcoxisilanos tales como tetraetoxisilano, organoalcoxisilanos tales como viniltrimetoxisilano y organoalcoxisilanos que tienen un grupo funcional en la posición α con respecto al grupo silano;

- promotores de adherencia, especialmente organoalcoxisilanos, por ejemplo, epoxisilanos, vinilsilanos, (met)acrilosilanos, isocianatosilanos, carbamatosilanos, S-(alquilcarbonil)mercaptosilanos y aldiminosilanos, y formas oligoméricas de estos silanos;
- estabilizadores contra el calor, la luz y la radiación UV;
- 5 - sustancias ignífugas;
- sustancias tensioactivas, por ejemplo, agentes humectantes, agentes niveladores, desvolatilizadores o antiespumantes;
- biocidas, por ejemplo, algicidas, fungicidas o sustancias que inhiben el crecimiento de hongos.

10 Es ventajoso asegurar que tales aditivos no deterioren la estabilidad de almacenamiento de la composición. Esto significa que, durante el almacenamiento, estos aditivos no deben desencadenar las reacciones que conducen a entrecruzamiento, tales como la hidrólisis de los grupos aldimino o el entrecruzamiento de los grupos isocianato en un grado significativo. En particular, esto significa que todos estos aditivos deben contener a lo sumo trazas de agua, si la hubiera. Por lo tanto, puede tener sentido secar ciertos aditivos química o físicamente antes de mezclarlos en la
15 composición.

La composición de un componente descrita comprende preferiblemente, además de al menos un poliisocianato **P** y al menos una dialdimina **A** de fórmula (I) al menos un catalizador. El catalizador es especialmente uno de los ácidos mencionados, tal como ácido benzoico o ácido salicílico, o uno de los compuestos metálicos mencionados, o una de las aminas terciarias mencionadas. En particular, este catalizador es un catalizador que acelera la hidrólisis de los grupos aldimino, preferiblemente un ácido. También puede ser ventajoso que diferentes catalizadores o diferentes tipos de catalizadores se mezclan entre sí.

La composición de un componente se produce y almacena preferiblemente en ausencia de humedad. En un envase o disposición adecuados, impermeables a las condiciones ambientales, por ejemplo, como un barril, una bolsa o un cartucho, posee una excelente estabilidad de almacenamiento. Los términos "estable en el almacenamiento" y "estabilidad de almacenamiento" en relación con una composición se refieren, en el presente documento, al hecho de que la viscosidad de la composición a una temperatura de aplicación dada y en el transcurso de un almacenamiento adecuado dentro del período considerado aumenta, en todo caso, como máximo, hasta tal punto que la composición sigue siendo utilizable de la manera pretendida.

Cuando la composición de un componente entra en contacto con humedad o agua, los grupos aldimino de dialdimina **A** empiezan a experimentar hidrólisis. Los grupos isocianato presentes en la composición reaccionan a continuación con los grupos aldimino que están siendo hidrolizados, para liberar al menos un aldehído **ALD** de fórmula (V). Los grupos isocianato en exceso en relación con los grupos aldimino reaccionan directamente con el agua. Como resultado de estas reacciones, la composición se entrecruza y finalmente se cura para proporcionar un material sólido. La reacción de los grupos isocianato con los grupos aldimino que están siendo hidrolizados no necesariamente tiene que tener lugar a través de grupos amino libres; también son posibles reacciones con intermedios de la reacción de hidrólisis. Por ejemplo, es concebible que un grupo aldimino que está siendo hidrolizado reaccione directamente con un grupo isocianato en forma de hemiaminal.

El agua requerida para la reacción de curado puede provenir del aire (humedad del aire), o la composición se puede poner en contacto con un componente que contiene agua, por ejemplo, mediante pulverización, o se puede añadir un componente que contiene agua a la composición durante la aplicación, especialmente al mezclar.

45 La composición generalmente cura sin burbujas, especialmente también a altas velocidades de curado.

La velocidad de curado puede estar influenciada por el tipo y la cantidad de uno o más catalizadores que pueden estar presentes, por la temperatura que prevalece durante el curado y por la humedad del aire o la cantidad de agua añadida.

50 Cuando se añade un componente que contiene agua a la composición, la composición cura de una manera enormemente acelerada en comparación con el curado exclusivamente con humedad del aire. En este caso, el tiempo abierto prolongado de las composiciones descritas aquí es una ventaja particularmente grande. De esta manera, se pueden obtener composiciones que tienen un tiempo de curado muy rápido con un tiempo abierto práctico.

55 En una realización adicional, la composición está presente en forma de una composición de dos componentes. Una composición de dos componentes consiste en un componente **K1** y un componente **K2**, que se almacenan por separado y solo se mezclan entre sí poco antes de la aplicación.

60 En una realización de una composición de dos componentes, el poliisocianato **P** que tiene grupos isocianato aromáticos y la dialdimina **A** de fórmula (I) son parte del primer componente **K1**, y el segundo componente **K2** comprende compuestos que son reactivos con grupos isocianato, especialmente agua y/o polioles y/o poliaminas.

En otra realización de una composición de dos componentes, el poliisocianato **P** que tiene grupos isocianato aromáticos es parte del primer componente. **K1**, mientras que el segundo componente **K2** comprende la dialdimina **A** de fórmula (I) y compuestos que son reactivos con grupos isocianato, especialmente agua y/o polioles y/o poliaminas.

5 El componente **K2** comprende preferiblemente al menos una dialdimina **A** de fórmula (I) y agua.

El componente **K2** comprende preferiblemente al menos una dialdimina **A** de fórmula (I) y al menos un poliol, en cuyo caso están presentes en la composición preferiblemente de 0,3 a 1 equivalente de grupos aldímico por equivalente de grupos hidroxilo.

10 Más preferiblemente el componente **K2** comprende al menos una dialdimina **A** de fórmula (I), al menos un poliol y agua, en cuyo caso se encuentran presentes en la composición preferiblemente de 0,3 a 1 equivalente de grupos aldímico por equivalente de grupos hidroxilo, y el agua, basada en los grupos aldímico, está preferiblemente presente en una cantidad subestequiométrica.

15 En las dos realizaciones descritas anteriormente de las composiciones de dos componentes, los polioles adecuados son los mismos polioles comerciales que ya se ha mencionado anteriormente que eran adecuados para preparar un polímero de poliuretano **PUP**, y aquellos alcoholes di- o polihidroxilados de bajo peso molecular mencionados anteriormente que eran adecuados para su uso adicional en la preparación de un polímero de poliuretano **PUP**. Si el componente **K2** comprende agua, esto resulta ventajoso si la cantidad de agua es a lo sumo la requerida para hidrolizar la dialdimina **A** - y si fuera apropiado cualquier endurecedor latente adicional. Además, ambos componentes pueden contener agentes auxiliares y aditivos adicionales, como ya se mencionó anteriormente para una composición de un componente. En el caso del componente **K2**, sin embargo, también son posibles otros agentes auxiliares y aditivos adicionales. Más concretamente, estos son aquellos agentes auxiliares y aditivos que solo pueden almacenarse durante un corto período, en todo caso, junto con los grupos isocianato aromáticos. En particular, estos son catalizadores tales como:

compuestos de cinc, manganeso, hierro, cromo, cobalto, cobre, níquel, molibdeno, plomo, cadmio, mercurio, antimonio, vanadio, titanio, circonio o potasio, tales como acetato de cinc(II), 2-etilhexanoato de cinc(II), laurato de cinc(II), oleato de cinc(II), naftenato de cinc(II), acetilacetato de cinc(II), salicilato de cinc(II), 2-etilhexanoato de manganeso(II), 2-etilhexanoato de hierro(III), acetilacetato de hierro(III), 2-etilhexanoato de cromo(III), naftenato de cobalto(II), 2-etilhexanoato de cobalto(II), 2-etilhexanoato de cobre(II), naftenato de níquel(II), neodecanoato de fenilmercurio, acetato de plomo(II), 2-etilhexanoato de plomo(II), neodecanoato de plomo(II), acetilacetato de plomo(II), lactato de aluminio, oleato de aluminio, acetilacetato de aluminio(III), bis-(etilacetato) de diisopropoxitanio, bis(etilacetato) de dibutoxititanio, bis(acetilacetato) de dibutoxititanio, acetato de potasio, octanoato de potasio; compuestos de aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, N-etil-diisopropilamina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, pentametil-dietilendiamina y sus homólogos superiores, N,N,N',N'-tetrametil-propilendiamina, pentametildipropilendiamina y sus homólogos superiores, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, bis(dimetilamino)metano, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metildiciclohexilamina, N,N-dimetilhexadecilamina, adipato de bis(N,N-dietilaminoetil), N,N-dimetil-2-feniletilamina, tris-(3-dimetilaminopropil)amina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo [4,3,0]non-5-eno (DBN), N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis-(dimetilaminoetil)-piperazina, 1,3,5-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina o bis(2-dimetilaminoetil)éter; compuestos de nitrógeno aromático tales como 4-dimetilamino-piridina, N-metilimidazol, N-vinilimidazol o 1,2-dimetilimidazol; amidinas y guanidinas tales como 1,1,3,3-tetrametilguanidina; compuestos de aminas terciarias que contienen átomos de hidrógeno activo, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dimiletanolamina, 3-(dimetilamino)propildisopropanolamina, bis(3-(dimetilamino)propil)isopropanolamina, bis(3-dimetilaminopropil)amina, 3-(dimetilamino)propilurea, bases de Mannich tales como 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol o 2,4,6-tris(3-(dimetilamino)propilaminometil)-fenol, N-hidroxi-propilimidazol, N-(3-aminopropil)imidazol y productos de alcoxilación y polialcoxilación de estos compuestos, por ejemplo dimetilaminoetoxietanol; compuestos orgánicos de amonio tales como hidróxido de benciltrimetilamonio o aminas terciarias alcoxiladas; los denominados catalizadores de "acción retardada", que son modificaciones de catalizadores metálicos o de aminas conocidos, tales como productos de reacción de aminas terciarias y ácidos carboxílicos o fenoles, por ejemplo de 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano o DBU y ácido fórmico o ácido acético; y combinaciones de los compuestos mencionados, especialmente de compuestos metálicos y aminas terciarias.

El componente **K2** no contiene preferiblemente ningún grupo isocianato

Si la composición comprende adicionalmente aminas protegidas terminalmente, especialmente aldímicas, cetímicas, oxazolidinas o enaminas, estas pueden ser parte del componente **K1** y/o **K2**. Las aldímicas adecuadas son especialmente aldímicas que son diferentes de las dialdímicas **A**, que están disponibles a partir de aminas distintas de las de fórmula (IV), y/o a partir de aldehídos distintos de los de fórmula (V). Todas estas aminas protegidas terminalmente tienen la propiedad de liberar grupos amino durante su hidrólisis, que reaccionan rápidamente con los grupos isocianato presentes.

Los dos componentes **K1** y **K2** se preparan por separado, excluyendo la humedad al menos para el componente **K1**. Los dos componentes **K1** y **K2** son estables en el almacenamiento por separado, es decir cada uno puede almacenarse en un envase o disposición adecuados, por ejemplo, un barril, un bidón, una bolsa, una cubeta o un cartucho, durante varios meses hasta un año o más antes de su uso, sin que sus propiedades particulares cambien en una medida relevante para su uso.

La razón de mezcla entre los dos componentes **K1** y **K2** se selecciona preferiblemente de modo que los grupos reactivos con grupos isocianato en los componentes **K1** y **K2** estén en una proporción adecuada con respecto a los grupos isocianato del componente **K1**. Antes del curado, en la composición de dos componentes se encuentran presentes adecuadamente de 0,1 a 1,1 equivalentes, preferiblemente de 0,5 a 0,95 equivalentes, y más preferiblemente de 0,6 a 0,95 equivalentes de la suma de los grupos reactivos con isocianatos por equivalente de grupos isocianato, contándose los grupos aldimino y cualquier otro grupo amino protegido terminalmente que pueda estar presente entre los grupos reactivos con isocianatos, y no contándose el agua entre los grupos reactivos con los isocianatos. Los grupos isocianato en exceso reaccionan especialmente directamente con agua, por ejemplo con humedad del aire.

Antes o durante la aplicación de la composición de dos componentes, los dos componentes se mezclan usando un procedimiento adecuado. La mezcla se puede efectuar de forma continua o por lotes. La composición mezclada se aplica durante la mezcla o después de la mezcla, poniéndola en contacto con una superficie sólida, opcionalmente por medio de un agente auxiliar adecuado. Al hacer esto, hay que asegurarse que no pase demasiado tiempo entre la mezcla de los componentes **K1** y **K2** y la aplicación, ya que esto puede producir problemas, por ejemplo, una acumulación ralentizada o incompleta de la adherencia a la superficie sólida. El período máximo de tiempo dentro del cual se debe aplicar la composición mixta se denomina "vida útil" o si no "tiempo abierto". El tiempo en el que la viscosidad de la composición mixta se duplica a menudo se define como tiempo abierto.

Después de mezclar los componentes **K1** y **K2** comienza el curado. La dialdimina **A** de fórmula (I) comienza a hidrolizarse de la manera ya descrita y a reaccionar con los grupos isocianato tan pronto como entra en contacto con el agua. El agua ya está presente en la composición mixta – al ser constituyente del componente **K2** o al ser añadido a la composición antes o durante la mezcla de los dos componentes **K1** y **K2** - o el agua se difunde en forma de humedad atmosférica en la composición mixta. En este último caso, la dialdimina **A** reacciona con los grupos isocianato de afuera hacia adentro, en paralelos a la penetración de la humedad del aire en la composición. Como ya se describió, la reacción de los grupos isocianato con los grupos aldimino que están experimentando hidrólisis no necesariamente tiene que tener lugar a través de grupos amino libres, sino que también puede tener lugar a través de intermedios de la reacción de hidrólisis. Del mismo modo, los grupos reactivos se liberan de otros endurecedores latentes que pueden estar presentes en la composición. Además, después de mezclar los componentes **K1** y **K2**, cualquiera de los compuestos que son reactivos con los grupos isocianato y están presentes en la composición, tales como especialmente polioles y poliaminas, reaccionan con los grupos isocianato. El exceso de grupos isocianato reacciona especialmente de manera directa con el agua. Como resultado de estas reacciones, la composición mixta se entrecruza y finalmente se cura hasta un material sólido.

El curado generalmente tiene lugar sin burbujas, especialmente a alta velocidad de curado.

La velocidad de curado puede verse influida por el tipo y la cantidad de uno o más catalizadores que pueden estar presentes, por la temperatura que prevalece durante el curado y por la humedad del aire o la cantidad de agua introducida a través del componente **K2**.

Tanto en la realización de un componente como en la realización de dos componentes, la composición descrita posee, por un lado, un tiempo abierto prolongado y, por otro lado, una alta velocidad de curado. La combinación de un tiempo abierto prolongado y un rápido curado es extremadamente deseable para muchas aplicaciones de un componente y de dos componentes.

Por ejemplo, la aplicación de una composición de un componente a menudo es más simple cuando, después de la aplicación de la misma, todavía hay algún tiempo para que la composición tenga la forma deseada antes de que se forme una piel de material parcialmente curado sobre la superficie. Por ejemplo, debería ser posible alisar un sellador de juntas el tiempo suficiente después de la aplicación; un adhesivo debe ser todavía desplazable sin dejar residuo para alinear las partes de las juntas exactamente; un revestimiento o un recubrimiento aún deben ser nivelables o tener, por ejemplo, gránulos de caucho, arena o virutas coloreadas dispersados en los mismos. Con posterioridad, la composición debe, no obstante, curar rápidamente con el fin de que pueda cargarse lo antes posible y/o con el fin de que ya no pueda contaminarse con polvo.

La aplicación de una composición de dos componentes también es a menudo es mucho más simple si tiene un tiempo abierto prolongado, ya que tanto la operación de mezcla como la aplicación de la composición, y cualquier etapa de procesamiento posterior necesaria, por ejemplo, para llevar la composición a la forma deseada, procedan dentro del tiempo abierto. Un recubrimiento para el suelo de dos componentes, por ejemplo, que se mezcla por lotes y a

continuación se vierte sobre el sustrato y se nivela, debe tener un tiempo abierto prolongado para que la aplicación se pueda realizar exactamente sin presión de tiempo. Con posterioridad, la composición debe, sin embargo, curar rápidamente para poder cargarla lo antes posible. En el caso de un recubrimiento para suelo, es a menudo un requisito previo indispensable que el recubrimiento se haya curado en la medida en que se pueda caminar sobre él el día posterior a la aplicación, de modo que se pueda llevar a cabo más trabajo sobre él.

En el caso de una composición de un componente, la medida utilizada para el tiempo abierto es típicamente el tiempo de formación de piel. Se entiende que el "tiempo de formación de piel" significa el período de tiempo que transcurre entre la aplicación de la composición y la formación de una piel a partir de material parcialmente curado sobre la superficie de la composición aplicada. Una medida determinada para la velocidad de curado de una composición de un componente que cura de fuera hacia adentro es típicamente el denominado curado completo. En este caso, por ejemplo, se mide el espesor de la capa curada, que se ha formado en la composición aplicada después de un período de tiempo dado en condiciones definidas; o se mide el tiempo que se requiere para endurecer completamente la composición aplicada en un espesor de capa dado en condiciones definidas.

En el caso de una composición de dos componentes, el período de tiempo dentro del cual, después de que los dos componentes se han mezclado, por ejemplo, se ha producido un cierto aumento de la viscosidad (por ejemplo, una duplicación) o la composición tiene una superficie libre de pegajosidad se puede determinar como una medida del tiempo abierto. El aumento de la dureza, por ejemplo, la dureza Shore, se puede determinar a lo largo del tiempo como una medida de la velocidad de curado de una composición de dos componentes.

Gracias a las composiciones de acuerdo con la invención, ahora es posible lograr tiempos abiertos prolongados y altas velocidades de curado combinados en una composición.

El efecto del tiempo abierto prolongado acoplado a alta velocidad de curado se puede identificar claramente, como muestran los siguientes ejemplos. Las razones de esto aún no se han examinado en detalle hasta la fecha. Sin embargo, se puede suponer que el efecto se puede atribuir a la asimetría descrita de las dialdiminas **A** de fórmula (I) o las diaminas **DA** de fórmula (IV) derivadas de las mismas. Cuando entra agua, reaccionan casi exclusivamente al principio los grupos aldimino más reactivos de la dialdimina **A**, o los grupos amino más reactivos de la diamina **DA**, con los grupos isocianato del poliisocianato **P**. Sin embargo, esto aún no conduce a un entrecruzamiento de la composición, sino solamente a un ligero aumento de la viscosidad, que difícilmente limita el tiempo abierto. Solo cuando los grupos aldimino o grupos amino más reactivos se han utilizado en gran medida, los grupos aldimino o grupos amino más lentos comienzan a reaccionar con otros grupos isocianato, lo que ahora conduce directamente al entrecruzamiento de la composición y promueve fuertemente el curado.

Como se describe, las dialdiminas **A** de fórmula (I) se basan en diaminas **DA** asimétricas específicas de fórmula (IV) y aldehídos terciarios **ALD** de fórmula (V). La diferente reactividad de los dos grupos amino en una diamina **DA** debido a la diferente sustitución se transfiere directamente a una dialdimina de esta diamina **DA**, en la que los dos grupos aldimino también tienen una reactividad diferente. En el caso particular de una dialdimina **A**, la diferencia en la reactividad en los grupos aldimino, debido a la estructura terciaria - y por lo tanto estéricamente exigente - del aldehído **ALD** en el que se basa el grupo aldimino, es probablemente aún mucho mayor, ya que el residuo de aldehído estéricamente exigente limita adicionalmente la accesibilidad de los grupos aldimino, especialmente si están en forma semihidrolizada como grupos hemiaminales, y por lo tanto reduce desproporcionadamente la reactividad del grupo aldimino más lento en comparación con la del grupo aldimino más rápido.

El uso de las dialdiminas **A** inodoras preferidas también hace posible obtener, en particular, composiciones que son inodoras antes, durante y después del curado. Esta propiedad representa una gran ventaja sobre la técnica anterior y amplía significativamente los posibles usos de estas composiciones.

Las composiciones descritas son particularmente adecuadas como adhesivos, selladores, composiciones de encapsulación o revestimientos, especialmente revestimientos para suelos de uno y dos componentes. Son especialmente adecuadas como adhesivos elásticos, selladores elásticos, composiciones de encapsulación elásticas o revestimientos elásticos. Más preferiblemente encuentran uso como selladores elásticos, ya que el uso de las dialdiminas **A** específicas en estado curado da como resultado propiedades particularmente flexibles.

Más concretamente, la composición descrita es adecuada como un sellador flexible para sellar todo tipo de juntas, especialmente juntas de movimiento en estructuras de construcción. Las denominadas juntas de movimiento son juntas que están presentes en ubicaciones adecuadas y en anchos adecuados en estructuras de construcción para unir los movimientos entre componentes elaborados de materiales de construcción rígidos tales como hormigón, piedra, plástico y metal. Tales movimientos surgen por un lado de las sacudidas y por otro lado a través de los cambios de temperatura. Los materiales rígidos se contraen en condiciones de frío, lo que hace que las juntas se ensanchen, y se expanden en condiciones de calor, haciendo que las juntas se estrechen. Un sellador destinado a sellar tales juntas de forma permanente debe tener propiedades flexibles con el fin de transmitir una mínima cantidad de fuerza al sustrato durante su expansión y compresión en la junta y, por lo tanto, ejercer una cantidad mínima de esfuerzo. Se

entiende aquí que las propiedades flexibles significan una alta extensibilidad con un bajo valor de esfuerzo de tracción y buena resiliencia. El término "esfuerzo de tracción" se refiere al esfuerzo que actúa en un material en estado extendido.

- 5 Las composiciones selladoras que comprenden al menos una dialdimina **A**, en la que X en la fórmula (I) es el radical de una diamina **DA** seleccionada del grupo que consiste en TMD, IPDA y 1,5-diamino-2-butil-2-etil-pentano poseen valores de esfuerzo de tracción particularmente bajos en el estado curado.

10 En un aspecto adicional, la invención se refiere a un procedimiento para la unión adhesiva de un sustrato **S1** a un sustrato **S2**. Este procedimiento incluye las etapas de:

- 15 i) aplicar una composición descrita previamente a un sustrato **S1**;
 ii) poner en contacto la composición aplicada con un sustrato **S2** dentro del tiempo abierto de la composición;
 o
 i') aplicar una composición descrita previamente a un sustrato **S1** y a un sustrato **S2**;
 ii') poner en contacto las composiciones aplicadas entre sí dentro del tiempo abierto de la composición;

constando dicho sustrato **S2** del mismo material, o de un material diferente que el sustrato **S1**.

20 La invención se refiere adicionalmente a un método de sellado, que comprende la etapa de:

- 25 i'') aplicar una composición descrita previamente entre un sustrato **S1** y un sustrato **S2**, de manera que la composición esté en contacto con el sustrato **S1** y el sustrato **S2**;

constando dicho sustrato **S2** del mismo material, o de un material diferente que el sustrato **S1**.

30 El espacio intermedio entre el sustrato **S1** y **S2** en el procedimiento para el sellado es referido por el experto en la técnica como junta. Típicamente, la composición se inyecta aquí procedente de los cartuchos en las juntas preparadas y a continuación se alisa con la mano, moviendo una herramienta generalmente humedecida con agua jabonosa, por ejemplo, una espátula, o el dedo del usuario humedecido con agua jabonosa, por encima del sellador aplicado de manera que tenga una superficie lisa y uniforme, muy ligeramente curvada hacia dentro. Puesto que el usuario a menudo solo alisa el sellador aplicado cuando ha aplicado un área de la junta relativamente grande, puede pasar un tiempo relativamente largo, por ejemplo, hasta una hora, entre la aplicación y el alisado del sellador con el fin de garantizar un alisado limpio, es no obstante indispensable que no se haya formado una piel sobre la superficie del sellador durante este tiempo. Por lo tanto, los selladores con un corto tiempo abierto no son deseables para los usuarios de selladores. A pesar de esto, es importante que el sellador cure rápidamente después del largo tiempo abierto y forme una superficie no pegajosa, ya que una superficie selladora no curada pegajosa tiene un alto riesgo de contaminación por, por ejemplo, polvo y arena. Por otro lado, una composición selladora debería tener un nivel mínimo de propiedades flexibles en el estado endurecido. La composición descrita puede cumplir estos requisitos extremadamente bien.

Finalmente, la invención se refiere a un procedimiento para revestir un sustrato **S1**, que comprende la etapa de:

- 45 i''') aplicar una composición como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 a un sustrato **S1** dentro del tiempo abierto de la composición.

50 En todos estos procedimientos, los sustratos **S1** y/o **S2** representan una variedad de materiales. Más concretamente, son un sustrato inorgánico, tal como vidrio, vitrocerámica, hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso o piedra natural, tal como granito o mármol; un metal o una aleación tal como aluminio, acero, metal no ferroso, metal galvanizado; un sustrato orgánico tal como madera, un plástico tal como PVC, policarbonato, PMMA, polietileno, polipropileno, poliéster, resina epoxídica, poliuretano (PU); un sustrato revestido tal como metal o aleación revestidos con polvo; o una pintura o un revestimiento, especialmente una capa superior para automóviles.

55 En todos estos procedimientos, el sustrato **S1** y/o el sustrato **S2** pueden haberse tratado previamente antes de la unión adhesiva o el sellado o el revestimiento, especialmente con un imprimador o una composición promotora de la adherencia. Tales pretratamientos comprenden, especialmente, procedimientos de limpieza y activación físicos y/o químicos, por ejemplo, molienda, arenado, cepillado, tratamiento de corona, tratamiento con plasma, tratamiento con llama, grabado o similares, o tratamiento con detergentes o disolventes o la aplicación de un promotor de la adherencia, una solución promotora de la adherencia o un imprimador.

60 Se crea un artículo a partir de estos procedimientos descritos para la unión adhesiva, el sellado o el revestimiento.

Este artículo es especialmente una estructura de construcción, especialmente una estructura de construcción en ingeniería de construcción o civil, o un producto industrial o un producto de consumo, especialmente una ventana, un

electrodoméstico o un medio de transporte, especialmente un vehículo acuático o terrestre, preferiblemente un automóvil, un autobús, un camión, un tren o un barco, o un componente instalable de un medio de transporte.

Ejemplos

5

Descripción de los métodos de medición

Los **espectros infrarrojos** se midieron en un aparato FT-IR 1600 Perkin-Elmer (unidad de análisis ATR horizontal con cristal de ZnSe), las sustancias se aplicaron sin diluir en forma de una película. Las bandas de absorción se indican en números de onda (cm^{-1}) (ventana de medición: $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$).

Los **espectros de RMN H^1** se midieron en un espectrómetro Bruker DPX-300 a 300,13 MHz. Los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto al tetrametilsilano (TMS), las constantes de acoplamiento J se indican en Hz. No se distinguieron los patrones de acoplamiento real y los patrones de pseudoacoplamiento.

La **viscosidad** se midió en un viscosímetro de cono-placa Physica UM con termostato (diámetro del cono 20 mm, ángulo del cono 1° , distancia de punta del cono-placa 0,05 mm, velocidad de cizalla de 10 a 1000 s^{-1}).

El **contenido de amina** de las dialdiminas preparadas, es decir, el contenido de grupos amino protegidos terminalmente en forma de grupos aldimino, se determinó mediante titulación (con HClO_4 0,1 N en ácido acético glacial, utilizando cristal violeta) y siempre se indica en mmoles de N/g.

20

a) Preparación de dialdiminas.

Dialdimina A-1

25

En un matraz de fondo redondo se cargaron inicialmente 55,0 g (0,19 moles) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado bajo una atmósfera de nitrógeno. Con agitación vigorosa, se añadieron lentamente 15,6 g (0,18 moles de N) de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= diamina de isoforona, IPDA; Vestamin® IPD, Degussa; contenido de amina 11,68 mmoles N/g) desde un embudo de goteo, en el transcurso de lo cual la mezcla se calentó y se volvió cada vez más turbia. Después de eso los constituyentes volátiles se eliminaron a presión a vacío (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 67,1 g de un aceite incoloro y transparente con un contenido de amina de 2,73 mmoles N/g y una viscosidad de $190\text{ mPa} \cdot \text{s}$ a 20°C .

30

IR: 2952, 2922, 2852, 2819sh, 1738 (C = O), 1666 (C = N), 1464, 1418, 1394, 1378, 1364, 1350, 1298, 1248, 1236sh, 1158, 1112, 1048, 1020, 1000, 938, 928, 910, 894, 868, 772, 722.

RMN H^1 (CDCl_3 , 300 K): δ 7,59 y 7,57 (2 xs, total 1 H, CH = N ([isómeros]), 7,47 (s, 1 H, CH = N), 4,03 y 4,01 (2 x s, 2x2 H, C (CH_3)₂-CH₂-O), 3,37 (m, 1H, N-CH^{cy}), 3,08 (dd, 2 H, $J \approx 11,1$, N-CB₂-C^{cy}), 2,30 (t, 4 H, $J \approx 7,5$, OC (O) -CB₂-CH₂), 1,61 (m, 4 H, OC (O) -CH₂-CB₂), 1,60-0,85 (m, 65 H, el resto CH).

35

Dialdimina A-2

40

En un matraz de fondo redondo se cargaron inicialmente 55,0 g (0,19 moles) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado bajo una atmósfera de nitrógeno. Con agitación vigorosa, se añadieron lentamente 9,4 g (0,18 moles de N) de 1,3-diaminopentano (DAMP; Dytek® EP Diamine, Invista; contenido de amina 19,42 mmoles N/g) desde un embudo de goteo, en el transcurso de lo cual la mezcla se calentó y se volvió cada vez más turbia. Después de eso los constituyentes volátiles se eliminaron a continuación a presión reducida (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 60,9 g de un aceite de color amarillo pálido claro transparente con un contenido de amina de 3,01 mmoles N/g y una viscosidad de $50\text{ mPa} \cdot \text{s}$ a 20°C . IR: 2955sh, 2922, 2868sh, 2852, 1737 (C = O), 1666 (C = N), 1466, 1419, 1394, 1373, 1346, 1300, 1248, 1233, 1159, 1112, 1057, 1019, 1000, 935, 884, 769br, 722.

45

Dialdimina A-3

50

En un matraz de fondo redondo se cargaron inicialmente 50,0 g (0,18 moles) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado bajo una atmósfera de nitrógeno. Con agitación vigorosa, se añadieron lentamente 15,8 g (0,17 moles de N) de 1,5-diamino-2-butil-2-etil-pentano (contenido de amina 10,52 mmoles N/g) desde un embudo de goteo, en el transcurso de lo cual la mezcla se calentó y se volvió cada vez más turbia. Después de eso los constituyentes volátiles se eliminaron a presión reducida (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 62,6 g de un aceite casi incoloro, transparente, con un contenido de amina de 2,64 mmoles N/g y una viscosidad de $100\text{ mPa} \cdot \text{s}$ a 20°C .

55

IR: 2951, 2922, 2871sh, 2852, 2831sh, 1738 (C = O), 1669 (C = N), 1463, 1418, 1393, 1375, 1341, 1302, 1248, 1234, 1159, 1112, 1019, 999, 935, 874sh, 848sh, 777, 722.

60

Dialdimina A-4

En un matraz de fondo redondo se cargaron inicialmente 79,4 g (0,28 moles) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado bajo una atmósfera de nitrógeno. Con agitación vigorosa, se añadieron lentamente 20,0 g (0,25 moles de N)

de 2,2(4),4-trimetil-hexametilendiamina (Vestamin® TMD, Degussa; contenido de amina 12,64 mmoles N/g) desde un embudo de goteo, en el transcurso de lo cual la mezcla se calentó y se volvió cada vez más turbia. Después de eso, los constituyentes volátiles se eliminaron a presión reducida (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 94,4 g de un aceite de color amarillo pálido, transparente con un contenido de amina de 2,66 mmoles N/g y una viscosidad de 63 mPa · s a 20°C. IR: 2954, 2920, 2852, 2822sh, 1737 (C = O), 1668 (C = N), 1466, 1418, 1392sh, 1374, 1365, 1348, 1301sh, 1248, 1234, 1158, 1112, 1020, 999, 932, 867, 722.

Dialdimina A-5

En un matraz de fondo redondo se cargaron inicialmente 24,3 g (85 mmoles) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado bajo una atmósfera de nitrógeno. Con agitación vigorosa, se añadieron lentamente 5,0 g (81 mmoles de N) de 4-aminometilnilina (= 4-aminobencilamina; contenido de amina 16,24 mmoles de N/g) desde un embudo de goteo, en el transcurso de lo cual la mezcla se calentó y se volvió ligeramente turbia. Después de eso los constituyentes volátiles se eliminaron a presión reducida (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 27,6 g de un aceite de color amarillo pálido, transparente con un contenido de amina de 2,93 mmoles N/g y una viscosidad de 125 mPa · s a 20°C.

Dialdimina A-6 (Comparativo)

En un matraz de fondo redondo se cargaron inicialmente 60,0 g (0,21 moles) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado bajo una atmósfera de nitrógeno. Con agitación vigorosa, se añadieron lentamente 11,8 g (0,20 moles de N) de 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD; Dytek® A, Invista; contenido de amina 17,04 mmoles N/g) desde un embudo de goteo, en el transcurso de lo cual la mezcla se calentó y se volvió cada vez más turbia. Después de eso, los constituyentes volátiles se eliminaron a presión reducida (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 68,2 g de un aceite de color amarillo pálido, transparente con un contenido de amina de 2,94 mmoles N/g y una viscosidad de 53 mPa · s a 20°C.

Dialdimina A-7 (Comparativo)

En un matraz de fondo redondo se cargaron inicialmente 80,9 g (0,27 moles) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado en un matraz de fondo redondo bajo una atmósfera de nitrógeno. Con agitación vigorosa, se añadieron lentamente 25,2 g (0,26 moles de N) de 3(4),8(9)bis(aminometil)tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]decano (TCD-diamina, Celanese; contenido de amina 10,23 mmoles N/g) desde un embudo de goteo, en el transcurso de lo cual la mezcla se calentó y se volvió cada vez más turbia. Después de eso los constituyentes volátiles se eliminaron a presión reducida (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 100,8 g de un aceite casi incoloro, transparente, con un contenido de amina de 2,56 mmoles N/g.

Dialdimina A-8 (Comparativo)

En un matraz de fondo redondo se cargaron inicialmente 74,3 g (0,26 moles) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado en un matraz de fondo redondo bajo una atmósfera de nitrógeno. Con agitación vigorosa, se añadieron lentamente 30,0 g (0,25 moles N) de poliéter diamina (polioxipropilendiamina con un peso molecular promedio de aproximadamente 240 g/mol; Jeffamine® D-230, Huntsman; contenido de amina 8,29 mmoles N/g) desde un embudo de goteo, en el transcurso de lo cual la mezcla se calentó y se volvió cada vez más turbia. Después de eso los constituyentes volátiles se eliminaron a presión reducida (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 99,5 g de un aceite de color amarillo pálido, transparente con un contenido de amina de 2,50 mmoles N/g.

Dialdimina A-9 (Comparativo)

En un matraz de fondo redondo se cargaron inicialmente 50,9 g (0,18 moles) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal destilado en atmósfera de nitrógeno. Con agitación vigorosa, se añadieron lentamente 10,0 g (0,17 moles de N) de 1,6-hexametilendiamina (BASF; contenido de amina 17,04 mmoles N/g) desde un embudo de goteo, en el transcurso de lo cual la mezcla se calentó y se volvió cada vez más turbia. Después de eso los constituyentes volátiles se eliminaron a presión reducida (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 57,7 g de un aceite de color amarillo pálido, transparente con un contenido de amina de 2,94 mmoles N/g.

b) Producción de composiciones

Ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 6 a 8

Para cada ejemplo, se pesaron las partes en peso especificadas de los constituyentes particulares de acuerdo con la Tabla 1 sin secado previo en un vaso de polipropileno con una tapa de rosca y se mezclaron por medio de un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 1 min. A 2500 rpm), la mezcla se transfirió inmediatamente a un tubo de aluminio con revestimiento interno y que se selló herméticamente.

El polímero de poliuretano **PUP-1** se preparó de la siguiente manera:

ES 2 777 673 T3

5 Se convirtieron 1300 g de polioxipropilendiol (Acclaim® 4200 N, Bayer; índice de OH 28,5 mg KOH/g), 2600 g de polioxipropileno polioxietiltriol (Caradol® MD34-02, Shell; índice de OH 35,0 mg KOH/g), 600 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) y 500 g de ftalato de diisodécilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF) a 80°C en un polímero de poliuretano terminado en NCO con un contenido de grupos isocianato libres de 2,05% en peso y una viscosidad de 31,6 Pa · s a 20°C.

La razón entre los grupos isocianato y los grupos aldimino es 1,0/0,70 para todos los ejemplos.

Ejemplo	1	2	3	4	5	6 (comp.)	7 (comp.)	8 (comp.)
polímero de PU <i>PUP-1</i>	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Dialdimina	A-1, 6,26	A-2, 5,67	A-3, 6,47	A-4, 6,42	A-5, 5,82	A-6, 5,81	A-7, 6,67	A-8, 6,84
Catalizador ácido ^a	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tabla 1: Composición de los ejemplos 1 a 5 y de los ejemplos comparativos 6 a 8.
^aÁcido salicílico (5% en peso en adipato de dioctilo).

10 Las composiciones así obtenidas se probaron para determinar la estabilidad de almacenamiento, el tiempo abierto y la velocidad de curado.

15 La **estabilidad de almacenamiento** se determinó por el cambio de viscosidad durante el almacenamiento en caliente. Para este propósito, la composición se almacenó a 60°C en un tubo cerrado en un horno y se midió la viscosidad a 20°C una primera vez después de 12 horas y una segunda vez después de 7 días de almacenamiento. La estabilidad de almacenamiento se calcula a partir del aumento porcentual del segundo valor de viscosidad en comparación con el primero.

20 El tiempo de formación de piel ("tiempo sin pegajosidad") se utilizó como una medida del tiempo abierto. Para medir el **tiempo de formación de piel**, se aplicó una pequeña porción de la composición a temperatura ambiente que se había almacenado a 40° durante 2 horas C, a un grosor de capa de aproximadamente 2 mm a un cartón y se determinó, a 23°C y 50% de humedad relativa, el tiempo consumido hasta que al golpetear ligeramente la superficie de la composición usando una pipeta fabricada de LDPE, no quedaron residuos en la pipeta, por primera vez.

25 La medida empleada para la velocidad de curado fue el tiempo que tardó la composición en curarse completamente. El tiempo hasta el **curado completo** se determinó vertiendo la composición en forma de una película con un espesor de capa de 5 mm en un molde de PTFE, que se había almacenado en condiciones climáticas normales y, levantando periódicamente el borde de la película, se determinó en días el tiempo consumido hasta que la película se pudo desprender sin residuo por primera vez.

30 Los resultados de las pruebas se enumeran en la Tabla 2.

Ejemplo	1	2	3	4	5	6 (comp.)	7 (comp.)	8 (comp.)
Viscosidad después de 12 h ^a	22,8	27,1	21,7	19,7	23,8	22,4	23,1	20,5
Viscosidad después de 7 d ^a	27,0	30,6	25,0	23,2	26,4	26,2	27,7	25,2
Aumento de viscosidad ^b	18%	13%	15%	18%	11%	17%	20%	23%
Tiempo de formación de piel (min)	70	150	90	65	60	40	45	45
Curado completo (d)	2,5	3	3	3	2,5	2,5	2,5	2,5

Tabla 2: Propiedades de los ejemplos 1 a 5 y de los ejemplos comparativos 6 a 8.
^a en Pa·s, almacenamiento a 60°C.
^b = (Viscosidad después de 7 d/viscosidad después de 12 h - 1) x 100%.

Ejemplos 9 y 10 y ejemplo comparativo 11

35 Para cada ejemplo, se pesaron las partes en peso especificadas de los constituyentes particulares de acuerdo con la Tabla 3 sin secado previo en un vaso de polipropileno con un tapón de rosca y se mezclaron por medio de un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 1 min. a 2500 rpm), la mezcla se transfirió inmediatamente a un tubo de aluminio con revestimiento interno que se había sellado herméticamente.

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

Se convirtieron 180 g de polioxipropilendiol (Acclaim® 4200 N, Bayer; índice de OH 28,5 mg KOH/g), 50 g de polioxipropilentiol (Acclaim® 6300, Bayer; índice de OH 28,0 mg KOH/g) y 21 g de diisocianato de tolieno (TDI; Desmodur® T 80 P, Bayer) a 80°C en un polímero de poliuretano terminado en NCO con un contenido de grupos isocianato libres de 1,89% en peso y una viscosidad de 13,8 Pa · s a 20°C.

La razón entre los grupos isocianato y los grupos aldimino es 1,0/0,70 para todos los ejemplos.

Ejemplo	9	10	11 (Comparativo)
Polímero de poliuretano PUP-2	50,0	50,0	50,0
Dialdimina	A-1, 5,77	A-2, 5,23	A-8, 6,31
Catalizador ácido ^a	0,1	0,1	0,1

Tabla 3: Composición de los ejemplos 9 a 10 y del ejemplo comparativo 11.

^aÁcido salicílico (5% en peso en adipato de dioctilo).

- 10 Las composiciones así obtenidas se probaron para determinar la estabilidad durante el almacenamiento, el tiempo abierto (tiempo de formación de piel) y la velocidad de curado (curado completo) como se describe en el Ejemplo 1.

Los resultados de las pruebas se enumeran en la Tabla 4.

Ejemplo	9	10	11 (Comparativo)
Viscosidad después de 12 h (Pa · s) ^a	12,8	13,0	12,0
Viscosidad después de 7 d (Pa · s) ^a	15,6	15,6	14,0
Aumento de viscosidad ^b	22%	20%	17%
Tiempo de formación de piel (min)	130	295	70
Curado completo (d)	4	3,5	3

Tabla 4: Propiedades de los ejemplos 9, 10 y del ejemplo comparativo 11.

^aAlmacenamiento a 60°C. ^b = (Viscosidad después de 7 d/viscosidad después de 12 h - 1) × 100%.

- 15 **Ejemplos 12 a 15 y ejemplos comparativos 16 a 18:**
- Adhesivos elásticos de un componente**
- 20 Para cada ejemplo, los constituyentes particulares de acuerdo con la Tabla 5 se procesaron en las partes en peso especificadas sin secado previo en un mezclador de vacío con exclusión de humedad para formar una pasta homogénea, que se transfirió inmediatamente a un cartucho de aluminio con revestimiento interno y el cartucho se selló herméticamente.

- 25 El polímero de poliuretano **PUP-3** se preparó de la siguiente manera:
Se convirtieron 3560 g de polioxipropilendiol (Acclaim® 4200 N, Bayer; índice de OH 28,1 mg KOH/g), 1000 g de polioxipropilentiol (Acclaim® 6300, Bayer; índice de OH 28,0 mg KOH/g) y 440 g de diisocianato de tolieno (TDI; Desmodur® T 80 P, Bayer) a 80°C en un polímero de poliuretano terminado en NCO con un contenido de grupos isocianato libres determinado mediante titulación de 2,19% en peso y una viscosidad a 20°C de 10 Pa · s.

- 30 El espesante se preparó de la siguiente manera:
Un mezclador de vacío se cargó inicialmente con 3000 g de ftalato de diisododecilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF) y 480 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) y se calentó ligeramente. A continuación, se añadieron lentamente gota a gota 270 g de monobutilamina con agitación vigorosa. La pasta resultante se agitó a presión reducida con enfriamiento durante una hora más.

La razón entre los grupos isocianato y los grupos aldimino es 1,0/0,67 para todos los ejemplos.

Ejemplo	12	13	14	15	16 (comp.)	17 (comp.)	18 (comp.)
Polímero de PU PUP-3	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0
Dialdimina	A-1 , 3,07	A-2 , 2,78	A-3 , 3,18	A-4 , 3,15	A-6 , 2,85	A-7 , 3,27	A-8 , 3,36
Plastificante ^a	1,93	2,22	1,82	1,85	3,15	1,73	1,64
Tiza	38,0	38,0	38,0	38,0	38,0	38,0	38,0
Espesante	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
Dióxido de titanio	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Epoxisilano ^b	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Catalizador ácido ^c	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Tabla 5: Composición de los adhesivos elásticos de un componente de los ejemplos 12 a 15 y de los ejemplos comparativos 16 a 18.
^a Ftalato de diisododecilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF). ^b 3-Glicidoxipropiltriethoxisilano (Dynasylan® GLYEO, Degussa). ^c Ácido salicílico (5% en peso en adipato de dioctilo).

Los adhesivos elásticos de un componente así obtenidos se probaron para determinar las propiedades de aplicación, el tiempo abierto, la velocidad de curado y las propiedades mecánicas después del curado.

5 El deslizamiento vertical y la formación de hebra se utilizaron como una medida de las propiedades de aplicación. Para determinar el **deslizamiento vertical** el adhesivo se aplicó por medio de una pistola de cartucho a través de una boquilla triangular como una cuenta triangular horizontal con un diámetro de base de 8 mm y una altura (distancia de la punta del triángulo desde la base) de 20 mm sobre una pieza vertical de cartón. Después de 5 minutos, se midió la medida en la que la punta había descendido, es decir, se había movido desde la posición original en el centro de la cuenta triangular. Se calificó como "muy bueno" cuando la punta estaba en una posición completamente o casi sin cambios, y "buena" si la punta estaba entre el centro y el extremo de la base. La **formación de hebra** se determinó cualitativamente aplicando un poco de adhesivo a una pieza de cartón unida a la pared con una pistola de cartucho, separando la pistola de cartucho del adhesivo aplicado tirando rápidamente hacia atrás cuando finalizó la aplicación y midiendo la longitud de la hebra restante en el punto de ruptura.

15 El tiempo de formación de piel (sin pegajosidad) se utilizó como una medida del tiempo abierto. El "**tiempo de formación de piel**" se determinó como se describe en el Ejemplo 1.

20 El tiempo que tardó el adhesivo en curarse completamente se utilizó como una medida de la velocidad de curado. El tiempo hasta el **curado completo** se examinó aplicando el adhesivo por medio una pistola de cartucho a través de una punta redonda (apertura de 10 mm) como un cono horizontal, que cuelga libremente con una longitud de aproximadamente 50 mm y un grosor en el centro de 30 mm a una pieza de cartón fijada a la pared, se dejó en condiciones climáticas normales durante 7 días, a continuación, se cortó verticalmente en el centro, y se midió el grosor de la capa adhesivo curado con una regla.

25 Para determinar las propiedades mecánicas después del curado, se midieron la dureza Shore A, la resistencia a la tracción, la elongación a la rotura y el esfuerzo de tracción a 100%. La **dureza Shore A** se determinó según la norma DIN 53505 en muestras de ensayo curadas durante 14 días en condiciones climáticas normales. Para probar las otras propiedades mecánicas, el adhesivo, 2 horas después de la producción, se presionó por medio de una prensa hasta una película con un grosor de aproximadamente 2 mm, y la película se curó en condiciones climáticas normales durante 14 días, y se probó según la norma DIN EN 53504 para determinar la **resistencia a la tracción, la elongación a la rotura** y el **esfuerzo de tracción a 100%** (Velocidad de arrastre: 200 mm/min).

35 Todos los adhesivos se curaron totalmente sin burbujas.

Los resultados de las pruebas se enumeran en la Tabla 6.

Ejemplo	12	13	14	15	16 (comp.)	17 (comp.)	18 (comp.)
Deslizamiento vertical	muy bueno	muy bueno	muy bueno	muy bueno	muy bueno	muy bueno	bueno

Ejemplo	12	13	14	15	16 (comp.)	17 (comp.)	18 (comp.)
Formación de hebra (cm)	10	8	4	5	10	4	4
Tiempo de formación de piel (min)	105	280	180	100	55	60	65
Curado completo (mm)	9	8	8	8	11	10	4
Dureza Shore A	38	42	34	31	39	37	31
Resistencia a la tracción (MPa)	2,1	2,1	1,4	1,7	2,1	1,9	1,8
Elongación a la rotura (%)	1350	1070	1010	1040	1140	1310	1040
Esfuerzo de tracción a 100% (MPa)	1,00	1,46	0,93	1,01	1,39	1,04	1,44

Tabla 6: Propiedades de los adhesivos elásticos de los ejemplos 12 a 15 y de los ejemplos comparativos 16 a 18.

Ejemplo 19 y ejemplos comparativos 20 a 21:**5 Selladores elásticos de un componente**

Para cada ejemplo, los constituyentes particulares de acuerdo con la Tabla 7 se procesaron en las partes especificadas en peso sin secado previo en un mezclador de vacío con exclusión de humedad para proporcionar una pasta homogénea, que se transfirió inmediatamente a un cartucho de aluminio con revestimiento interno que se selló herméticamente.

El polímero de poliuretano **PUP-4** se preparó de la siguiente manera:

Se convirtieron 1190 g de polioxipropilendiol (Acclaim® 4200 N, Bayer; índice de OH 28,1 mg KOH/g), 620 g de polioxipropileno polioxietilentirol (Caradol® MD34-02, Shell; índice de OH 35,0 mg KOH/g) y 190 g de diisocianato de 2,4-tolileno (Scuranate® T-100, Lyondell) a 80°C en un polímero de poliuretano terminado en NCO con un contenido de grupos isocianato libres determinado mediante métodos de titulación del 2,32% en peso y una viscosidad a 20°C de 5 Pa · s. El espesante se preparó como se describe en el Ejemplo 12.

La razón entre los grupos isocianato y los grupos aldimino es 1,0/0,67 para todos los ejemplos.

Ejemplo	19	20 (Comparativo)	21 (Comparativo)
Polímero de poliuretano PUP-4	24,0	24,0	24,0
Dialdimina	A-1 , 3,26	A-7 , 3,47	A-8 , 3,56
Plastificante ^a	1,74	1,53	1,44
Tiza	38,0	38,0	38,0
Espesante	28,0	28,0	28,0
Dióxido de titanio	4,5	4,5	4,5
Epoxisilano ^b	0,2	0,2	0,2
Catalizador ácido ^c	0,3	0,3	0,3

Tabla 7: Composición de los selladores elásticos de un componente del ejemplo 19 y los ejemplos comparativos 20 a 21.

^a Ftalato de diisodécilo (DIDP; Palatino® Z, BASF). ^b 3-Glicidoxipropiltriethoxisilano (Dynasylan® GLYEO, Degussa). ^c Ácido salicílico (5% en peso en adipato de dioctilo).

Los selladores elásticos de un componente obtenidos de esta manera se probaron para determinar las propiedades de aplicación (deslizamiento vertical, formación de hebra), tiempo abierto (tiempo de formación de piel), velocidad de curado (curado completo) y propiedades mecánicas después del curado (dureza Shore A, resistencia a la tracción, elongación a la rotura, esfuerzo de tracción a 100%) como se describe para el Ejemplo 12.

Además, los selladores se sometieron a prueba cualitativamente para determinar la **pegajosidad**. Esto se realizó presionando con el pulgar las muestras de prueba Shore A curadas, uno o 3 días después de su aplicación, y a continuación determinando cuánto tiempo la muestra de prueba permanecía adherida al pulgar cuando se levantó la

mano. A continuación, se evaluó que la adherencia era alta (la muestra de prueba se quedó pegada durante más de 3 segundos), media (la muestra de prueba se quedó pegada durante aproximadamente 3 segundos), baja (la muestra de prueba se quedó pegada durante 1 a 2 segundos) y nula (la muestra de prueba se quedó pegada durante menos de 1 segundo).

5

Todos los selladores se curaron completamente sin burbujas.

Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo	19	20 (Comparativo)	21 (Comparativo)
Deslizamiento vertical	muy bueno	muy bueno	muy bueno
Formación de hebra (cm)	5	4	8
Tiempo de formación de piel (min)	250	95	70
Curado completo (mm)	8	7	3
Dureza Shore A	30	32	23
Resistencia a la tracción (MPa)	2,0	2,0	1,4
Elongación a la rotura (%)	1180	1150	1200
Esfuerzo de tracción a 100% (MPa)	0,35	0,42	0,34
Pegajosidad después de 1 día	baja	baja	alta
Pegajosidad después de 3 días	nula	nula	media

10 Tabla 8: Propiedades de los adhesivos elásticos de un componente del Ejemplo 19 y los Ejemplos comparativos 20 a 21.

Ejemplos 22 a 23 y ejemplo comparativo 24:

15 **Adhesivos elásticos de dos componentes**

Para cada ejemplo, el componente **K1** se preparó de la siguiente manera:

En un mezclador planetario se mezclaron 200 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo parcialmente carbodiimidado (Desmodur® CD, Bayer; contenido de NCO = 29,5% en peso) con 280 g de polímero de poliuretano **PUP-1** y 20 g de sílice ahumada hidrófoba (Aerosil® R972, Degussa) en atmósfera de nitrógeno para proporcionar una pasta homogénea y se transfirió a cartuchos.

Después de eso, se pesaron las partes en peso especificadas del componente **K2** de acuerdo con la Tabla 9, en un cartucho de polipropileno sin secado previo y se mezclaron por medio de un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 2 minutos a 3000 rpm) para proporcionar una pasta homogénea. Para este propósito, las partes en peso del componente **K1** especificadas en la Tabla 9 se añadieron y se mezclaron inmediatamente (30 segundos a 3000 rpm). El polímero de poliuretano **PUP-1** se preparó como se describe en el Ejemplo 1. El espesante se preparó como se describe en el Ejemplo 12.

30 La razón entre los grupos isocianato del componente **K1** y la suma de los grupos reactivos (grupos hidroxilo, grupos amino primarios y grupos aldimino) del componente **K2** siempre es 0,91/1. La razón entre el agua y los grupos aldimino en el componente **K2** siempre es 0,6/1.

Ejemplo	22	23	24 (Comparativo)
Componente K1	18,2	18,7	18,4
Componente K2:			
Poliol ^a	47,0	47,0	47,0
Dialdimina	A-1	A-2	A-9
	4,7	4,7	4,7
Diamina ^b	1,0	1,0	1,0

Ejemplo	22	23	24 (Comparativo)
Espesante	10,0	10,0	10,0
Catalizador de amina ^c	0,1	0,1	0,1
Catalizador ácido ^d	0,2	0,2	0,2
Agua	0,139	0,153	0,145
Tamices moleculares ^e	2,0	2,0	2,0
Tiza	35,0	35,0	35,0

Tabla 9: Composición de los adhesivos elásticos de dos componentes de los ejemplos 22 a 23 y el ejemplo comparativo 24.

^a Polioxipropileno-polioxietilendiol bajo en monoles (Preminol® S-X5006, Asahi Glass; índice de OH 28,0 mg

KOH/g). ^b 1,3-xililendiamina.

^c DABCO® 33-LV, Air Products. ^d Ácido salicílico (5% en peso en adipato de dioctilo).

^e Tamiz molecular 8Å (Purmol® 13, Zeochem Europe).

Los adhesivos elásticos de dos componentes obtenidos de esta manera se aplicaron inmediatamente después de que los dos componentes se hubieran mezclado y se probaron para determinar el tiempo abierto, la velocidad de curado y las propiedades mecánicas después del curado.

5 Como medida del tiempo abierto, la medida empleada para el tiempo abierto fue el **tiempo sin pegajosidad** del adhesivo. Esta prueba se realizó de forma análoga a la determinación del tiempo de formación de piel como se describe para el Ejemplo 1.

10 La medida empleada para la velocidad de curado fue el tiempo de curado. Para determinar el **tiempo de curado** se midió la dureza Shore A (medida según la norma DIN 53505) a intervalos regulares en el adhesivo de curado y se evaluó que el adhesivo estaba completamente curado tan pronto como el valor de dureza Shore A permaneció virtualmente constante.

15 Para determinar las propiedades mecánicas después del curado, se midieron la dureza Shore A, la resistencia a la tracción, la elongación a la rotura y el módulo de elasticidad. La **dureza Shore A** se determinó según la norma DIN 53505 en muestras de ensayo curadas durante 4 días en condiciones climáticas normales. Para probar las otras propiedades mecánicas, inmediatamente después de la producción el adhesivo se presionó por medio de una prensa hasta una película de un grosor aproximadamente de 2 mm, y la película se curó en condiciones climáticas normales durante 4 días y se probó según la norma DIN EN 53504 para determinar la **resistencia a la tracción, la elongación a la rotura y módulo de elasticidad** (Velocidad de arrastre: 200 mm/min).

Todos los adhesivos curaron completamente sin burbujas.

25 Los resultados de las pruebas se enumeran en la Tabla 10.

Ejemplo	22	23	24 (Comparativo)
Tiempo sin pegajosidad (min)	120	105	45
Tiempo de curado (h)	12	11	9
Dureza Shore A	47	46	49
Resistencia a la tracción (MPa)	2,4	2,0	2,3
Elongación a la rotura (%)	600	600	610
Módulo de elasticidad a 0,5-5% de extensión (MPa)	2,4	2,1	2,3

Tabla 10: Propiedades de los adhesivos elásticos de dos componentes de los Ejemplos 22 a 23 y el Ejemplo comparativo 24.

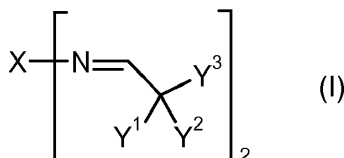
30 Resulta evidente a partir de los ejemplos que las composiciones de la invención, con una velocidad de curado comparable, tienen un tiempo abierto significativamente más largo que las composiciones de los ejemplos comparativos. En las propiedades adicionales determinadas en cada caso, tales como la estabilidad de almacenamiento, las propiedades de aplicación, las propiedades mecánicas después del curado o la pegajosidad, por

otro lado, no hay diferencias significativas entre las composiciones de acuerdo con la invención y las composiciones de los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende

- 5 a) al menos un poliisocianato **P** que tiene grupos isocianato aromáticos, y
 b) al menos una dialdimina **A** de fórmula (I).



10 donde X es el radical de una diamina **DA** con dos grupos amino primarios después de la eliminación de estos dos grupos amino; e
 Y¹ e Y² son

15 cada uno independientemente un radical hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o juntos son un radical hidrocarbonado divalente que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y es parte de un anillo carbocíclico opcionalmente sustituido que tiene de 5 a 8, preferiblemente 6, átomos de carbono; e

20 Y³ es un radical hidrocarbonado monovalente que tiene opcionalmente al menos un heteroátomo, especialmente oxígeno en forma de grupos éter, carbonilo o éster; con la condición de que al menos uno de los dos grupos amino primarios de la diamina **DA** sea un grupo amino alifático, y que los dos grupos amino primarios de la diamina **DA** difieran entre sí

25 o en el número de átomos de hidrógeno en los átomos de carbono (C_α) en la posición α con respecto al grupo amino concreto en al menos uno
 o en el número de átomos de hidrógeno en los átomos de carbono (C_β) en la posición β con respecto al grupo amino concreto en al menos dos.

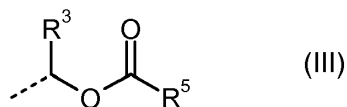
30 2. La composición según la Reivindicación 1, **caracterizada porque** la diamina **DA** se selecciona del grupo que consiste en 1,2-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 1,3-butanodiamina, 1,3-diaminopentano (DAMP), 4-aminoetilanolina, 4-aminometilanolina, 4-[(4-aminociclohexil)metil]anolina, 2-aminoetilanolina, 2-aminometilanolina, 2-[(4-aminociclohexil)metil]anolina, 4-[(2-aminociclohexil)metil]anolina; 2,2,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,5-diamino-2-butil-2-etil-pentano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= diamina de isofozona = IPDA) y 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDA).

35 3. La composición según la Reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** el poliisocianato P que tiene grupos isocianato aromáticos es un polímero de poliuretano **PUP** que tiene grupos isocianato aromáticos, especialmente obtenible a partir de la reacción de al menos un polioliol con al menos un poliisocianato aromático.

40 4. La composición según la Reivindicación 3, **caracterizada porque** el poliisocianato utilizado para la preparación del polímero de poliuretano **PUP** que tiene grupos isocianato aromáticos es un poliisocianato aromático que se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno y cualquier mezcla deseada de estos isómeros (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y cualquier mezcla deseada de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polimérico o PMDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-
 45 diisocianatobenceno, 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), diisocianato de dianisidina (DADI), oligómeros y polímeros de los isocianatos mencionados anteriormente, y cualquier mezcla deseada de los isocianatos mencionados anteriormente.

50 5. La composición según la Reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el poliisocianato P que tiene grupos isocianato aromáticos es un poliisocianato aromático **PI** que se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno y cualquier mezcla deseada de estos isómeros (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y cualquier mezcla deseada de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polimérico o PMDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-
 55 diisocianatodifenilo (TODI), diisocianato de dianisidina (DADI), oligómeros y polímeros de los isocianatos mencionados anteriormente, y cualquier mezcla deseada de los isocianatos mencionados anteriormente.

6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** Y³ es un radical de fórmula (II) o (III), preferiblemente un radical de fórmula (III),



5 donde R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilalquilo, especialmente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un átomo de hidrógeno;
R⁴ es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 30, especialmente de 11 a 30, átomos de carbono, que
10 opcionalmente contiene heteroátomos; y
R⁵

- 10 es un átomo de hidrógeno
o
es un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30, especialmente de 11 a 30, átomos de carbono,
15 opcionalmente con componentes cíclicos y opcionalmente con al menos un heteroátomo,
o
es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado, que tiene de 5 a 30 átomos de
carbono,
o
20 es un anillo de 5 o 6 miembros aromático o heteroaromático, opcionalmente sustituido.

7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la composición
tiene un componente.

8. La composición según una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la composición tiene
25 dos componentes y consiste en un componente **K1** y un componente **K2**.

9. La composición según la Reivindicación 8, caracterizada porque el poliisocianato **P** que tiene grupos isocianato
aromáticos y la dialdimina **A** de fórmula (I) es parte del componente **K1** y el componente **K2** comprende compuestos
30 reactivos con grupos isocianato, especialmente agua y/o polioles y/o poliaminas.

10. La composición según la Reivindicación 8, **caracterizada porque** el poliisocianato **P** que tiene grupos isocianato
aromáticos es parte del componente **K1** y el componente **K2** comprende la dialdimina **A** de fórmula (I), y los
compuestos reactivos con grupos isocianato, especialmente agua y/o polioles y/o poliaminas.

11. Una composición curada, que se obtiene por reacción de una composición según una cualquiera de las
Reivindicaciones 1 a 7 con agua, especialmente en forma de humedad del aire.

12. Una composición curada, que se obtiene mezclando los dos componentes **K1** y **K2** de una composición según una
cualquiera de las Reivindicaciones 13 a 15, si fuera apropiado, seguido de reacción con agua.

13. El uso de una composición según una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 15, como adhesivo, sellador,
composición de encapsulación o revestimiento.

14. El uso de una composición según una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 15, para sellar juntas, especialmente
juntas de una estructura de construcción en ingeniería de construcción o civil.

15. Un procedimiento para la unión adhesiva de un sustrato **S1** a un sustrato **S2**, que comprende las etapas de
- 50 i) aplicar una composición según una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10 a un sustrato **S1**;
ii) poner en contacto la composición aplicada con un sustrato **S2** dentro del tiempo abierto de la
composición;
- o
- i') aplicar una composición según una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10 a un sustrato
S1 y a un sustrato **S2**;
- 55 ii') poner en contacto las composiciones aplicadas entre sí dentro del tiempo abierto de la composición;

consistiendo dicho sustrato **S2** en el mismo material, o de un material diferente que el sustrato **S1**.

16. Un procedimiento de sellado, que comprende la etapa de

5 i") aplicar una composición según una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 15 entre un sustrato **S1** y un sustrato **S2**, de manera que la composición esté en contacto con el sustrato **S1** y el sustrato **S2**; consistiendo dicho sustrato **S2** en el mismo material, o de un material diferente que el sustrato **S1**.

17. Un procedimiento para revestir un sustrato **S1**, que comprende la etapa de

10 i") aplicar una composición según una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10 a un sustrato **S1** dentro del tiempo abierto de la composición.

18. Un artículo que se ha unido mediante adhesivo, sellado o revestido mediante un procedimiento según una cualquiera de las Reivindicaciones 15 a 17.