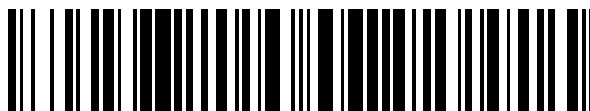


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 805**

51 Int. Cl.:

C08G 18/32 (2006.01)

C07C 251/06 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2008 PCT/EP2008/053712**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2008 WO08116928**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2008 E 08735553 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2132248**

54 Título: **Aldiminas con grupos reactivos que presentan hidrógeno activo**

30 Prioridad:

28.03.2007 EP 07105146

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

12.01.2017

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
ZUGERSTRASSE 50
6340 BAAR, CH**

72 Inventor/es:

BURCKHARDT, URS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 596 805 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

Aldiminas con grupos reactivos que presentan hidrógeno activo

Campo técnico

5 La invención se refiere al campo de las aldiminas, así como al campo de poliuretanos que se endurecen por humedad.

Estado de la técnica

10 Aldiminas son productos de condensación constituidos por aminas primarias y aldehídos, y constituyen una clase de sustancias conocida desde hace tiempo. En el caso de contacto con agua, las aldiminas se pueden hidrolizar para dar las correspondientes aminas y aldehídos, mientras que son estables en ausencia de agua. Debido a su característica particular, se pueden emplear como forma enlazada o protegida de aminas, o bien aldehídos. De este modo se emplean aldiminas, por ejemplo, en la química de poliuretanos, donde sirven como reticulantes activables mediante humedad, las denominadas “aminas latentes” o “endurecedores latentes”, para composiciones de poliuretano que contienen grupos isocianato. El empleo de una aldimina como endurecedor latente en sistemas que contienen grupos isocianato tiene en este caso dos tipos de ventajas: por una parte se puede evitar la producción de burbujas de gas no deseadas en el material sintético endurecido, ya que el endurecimiento a través de la amina latente – en contrapartida a la reacción directa de isocianato con humedad – no se desarrolla bajo liberación de dióxido de carbono (CO₂); por otra parte se pueden alcanzar velocidades de endurecimiento más elevadas. No obstante, el empleo de aldiminas en poliuretanos que se endurecen a través de humedad puede ocasionar también problemas. De este modo, según grupos isocianato y aldimino presentes, la estabilidad al almacenaje de una composición puede estar limitada en gran medida. Además, las composiciones de poliuretano que contienen grupos aldimino – según los aldehídos empleados en la obtención de aldimina – presentan frecuentemente un olor muy fuerte, que no es tolerable para muchas aplicaciones.

Son conocidas aldiminas que presentan grupos funcionales adicionales. Tienen la propiedad de formar aductos con compuestos reactivos apropiados, que son empleables de múltiples maneras.

25 Los documentos US 4 224 417 y US 6 136 942 dan a conocer aldiminas con grupos funcionales reactivos frente a isocianatos, obteniéndose estas aldiminas partiendo de aldehídos alifáticos primarios o secundarios, o aldehídos aromáticos. No obstante, composiciones que contienen tales aldiminas presentan una estabilidad al almacenaje insuficiente, y/o muestran problemas con la solidez a la luz en forma endurecida.

Presentación de la invención

30 Por lo tanto, es tarea de la presente invención poner a disposición aldiminas con grupos funcionales adicionales, que superen los inconvenientes del estado de la técnica.

Sorprendentemente, esta tarea se puede solucionar por medio de las nuevas aldiminas dadas a conocer en la reivindicación 1. Además de al menos un grupo aldimino, estas aldiminas presentan una agrupación que contiene un hidrógeno activo en forma de un grupo hidroxilo, mercapto o amino secundario.

35 Las aldiminas son estables al almacenaje y se pueden hacer reaccionar de manera sencilla con compuestos reactivos frente a hidrógeno activo para dar productos de reacción, en especial para dar compuestos que contienen grupos aldimino según la reivindicación 3. Tales productos de reacción pueden dar ocasión a reacciones de reticulación bajo la influencia de agua. En una forma de ejecución preferente, los productos de reacción representan compuestos según la reivindicación 4, que presentan al menos un grupo isocianato, además de al menos un grupo aldimino. Estos productos de reacción son extremadamente estables al almacenaje, también si en los mismos están presentes grupos reactivos, como, en especial, grupos isocianato. Además, éstos presentan un olor apenas reducido antes de, durante, y tras la hidrólisis.

45 Otro aspecto de la invención se refiere a composiciones según la reivindicación 7. En especial se pueden emplear tales composiciones como pegamento, masa de obturación, masa de relleno o revestimiento según la reivindicación 11. En especial, éstas son apropiadas como pegamento de fusión en caliente o imprimador. Tales composiciones reaccionan con agua para dar composiciones endurecidas según la reivindicación 10.

50 Otros aspectos de la presente invención se refieren a un procedimiento para el pegado según la reivindicación 12, a un procedimiento para la hermetización según la reivindicación 13, a un procedimiento para el revestimiento según la reivindicación 14, así como los artículos resultantes de los mismos según la reivindicación 15.

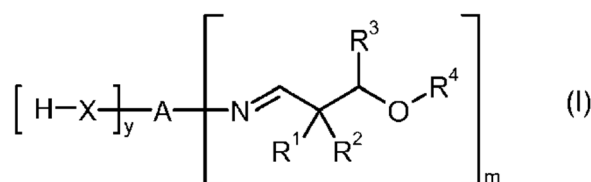
Sorprendentemente se descubrió que, por medio del empleo de aldiminas según la reivindicación 1, se puede reducir en gran medida el contenido en diisocianatos monómeros en polímeros de poliuretano, así como en composiciones que contienen polímeros de poliuretano.

5 Por consiguiente, constituye un aspecto especial de la presente invención un procedimiento para la reducción del contenido en diisocianatos monómeros según la reivindicación 16. Este procedimiento permite de una manera elegante solucionar de modo económico y eficiente un gran problema de la química de poliuretanos, esto es, la presencia de fracciones de monómeros de diisocianato no deseados, con la ventaja de que no se pierde la funcionalidad doble de los monómeros, no incorporándose éstos útilmente en el material sintético de peso molecular elevado producido en la reticulación de polímeros de poliuretano.

10 Son objeto de las reivindicaciones dependientes formas de ejecución de la invención especialmente preferentes.

Vías de ejecución de la invención

Son objeto de la invención aldiminas de la fórmula (I),



representando


15 R^1 y R^2

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

o conjuntamente un resto hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de carbono, que es parte de un anillo carbocíclico, en caso dado substituido, con 5 a 8, preferentemente 6 átomos de carbono;

20 R^3 un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilalquilo, en especial con 1 a 12 átomos de carbono;

R^4 un resto hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, átomos de oxígeno de éter,

o bien un resto , representando R^5 un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo con 1 a 5 átomos de carbono;

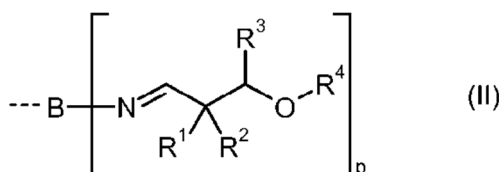
25 A un resto hidrocarburo $(m+y)$ -valente, que presenta heteroátomos en caso dado, con 2 a 20 átomos de carbono, o, si y representa 1 y X representa N-R^7 , junto con R^7 un resto hidrocarburo $(m+2)$ -valente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria;

X O o S, o N-R^6 o N-R^7 ,

30 representando R^6

un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, al menos un grupo carboxilato, nitrilo, nitro, fosfonato, sulfona o sulfonato,

o un substituyente de la fórmula (II),



representando

p 0 o un número entero de 1 a 10 000, y

5 B un resto hidrocarburo (p+1)-valente, que contiene, en caso dado, heteroátomos, en especial en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria, y en caso dado hidrógeno activo en forma de grupos hidroxilo, grupos amino secundarios o grupos mercapto, y

R⁷ junto con A un resto hidrocarburo (m+2)-valente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno de éter, o nitrógeno de amina terciaria; y

10 m 1 o 2 o 3 o 4, y

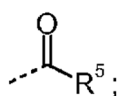
y 1 o 2 o 3 o 4.

Las líneas punteadas en las fórmulas en este documento representan respectivamente el enlace entre un sustituyente y el correspondiente resto molecular.

15 En el presente documento, el concepto "grupo amino primario" designa un grupo NH₂, que está unido a un resto orgánico, mientras que el concepto "grupo amino secundario" designa un grupo NH que está unido a dos restos orgánicos que pueden ser también una parte de un anillo conjuntamente, y el concepto "grupo amino terciario" o "nitrógeno de amino terciario" designa un átomo de nitrógeno que está unido a tres restos orgánicos, pudiendo estar estos restos unidos también a través de anillos.

20 El concepto "hidrógeno activo" designa en el presente documento un átomo de hidrógeno desprotonable, unido a un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre.

En las fórmulas (I) y (II), R¹ y R² representan preferentemente un grupo metilo. Además, R³ representa preferentemente un átomo de hidrógeno; R⁴ representa preferentemente un resto



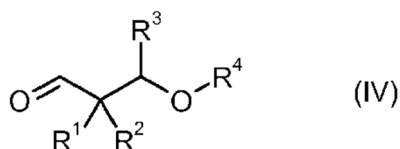
y representa preferentemente 1; (y+m) representa preferentemente 2 o 3, en especial 2.

25 Los restos R¹, R², R³ y R⁴ de la fórmula (I) no presentan agrupaciones que son reactivas con grupos isocianato; en especial, R¹, R², R³ y R⁴ no representan grupos hidroxilo, grupos amino primarios o secundarios, ni grupos mercapto.

Las aldiminas de la fórmula (I) son obtenibles, a modo de ejemplo, a partir de la reacción de al menos una amina B1 de la fórmula (III) con al menos un aldehído ALD de la fórmula (IV),



30



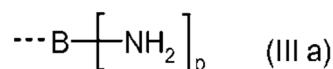
representando

X^a O o S, o $N-R^{6a}$ o $N-R^7$,

representando R^{6a}

un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, al menos un grupo carboxilato, nitrilo, nitro, fosfonato, sulfona o sulfonato,

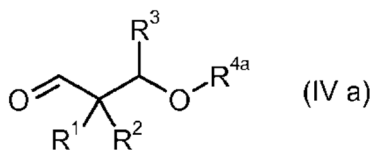
5 o un sustituyente de la fórmula (IIIa),



y presentando A, B, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , m, y p los significados citados anteriormente.

La reacción entre la amina B1 de la fórmula (III) y el aldehído ALD de la fórmula (IV) se efectúa en una reacción de condensación bajo eliminación de agua. Tales reacciones de condensación son perfectamente conocidas y se describen, a modo de ejemplo, en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol XI/2, páginas 73 y siguientes. En este caso, el aldehído ALD se emplea en cantidad estequiométrica o en exceso estequiométrico en relación a los grupos amino primarios de la amina B1. Tales reacciones de condensaciones se llevan a cabo habitualmente en presencia de un disolvente, por medio del cual se elimina por vía azeotrópica el agua producida en la reacción. No obstante, para la obtención de las aldíminas de la fórmula (I) es preferente un procedimiento de obtención sin empleo de disolventes, eliminándose de la mezcla de reacción el agua formada en la condensación mediante aplicación de vacío. Mediante la obtención exenta de disolvente no es necesaria una separación por destilación de disolvente una vez efectuada la obtención, lo que simplifica el proceso de obtención. Además, la aldimina está exenta de residuos de disolvente de este modo.

En una forma de ejecución, aldehídos ALD de la fórmula (IV) apropiados para la reacción a aldimina de la fórmula (I) son aldehídos ALD1 de la fórmula (IVa),

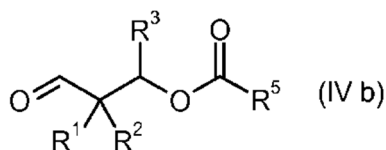


representando R^{4a} un resto hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, átomos de oxígeno de éter.

Los aldehídos ALD1 de la fórmula (IVa) representan éteres de 3-hidroxi-aldehídos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos 2,2-disustituidos con alcoholes o fenoles de la fórmula R^{4a} -OH, a modo de ejemplo alcoholes grasos o fenol. 3-hidroxi-aldehídos 2,2-disustituidos apropiados son obtenibles por su parte a partir de reacciones aldólicas, en especial reacciones aldólicas cruzadas, entre aldehídos alifáticos primarios o secundarios, en especial formaldehído, y aldehídos alifáticos secundarios, cicloalifáticos secundarios o arilalifáticos secundarios, como por ejemplo isobutiraldehído, 2-metilbutiraldehído, 2-etilbutiraldehído, 2-metilvaleraldehído, 2-etilcapronaldehído, ciclopentanocarboxaldehído, ciclohexanocarboxaldehído, 1,2,3,6-tetrahidrobenzaldehído, 2-metil-3-fenilpropionaldehído, 2-fenilpropionaldehído (hidratropaldehído) o difenilacetalddehído. Son ejemplos de 3-hidroxi-aldehídos 2,2-disustituidos apropiados 2,2-dimetil-3-hidroxi-propanal, 2-hidroxi-metil-2-metil-butanal, 2-hidroxi-metil-2-etil-butanal, 2-hidroxi-metil-2-metil-pentanal, 2-hidroxi-metil-2-etil-hexanal, 1-hidroxi-metil-ciclopentanocarboxaldehído, 1-hidroxi-metil-ciclohexanocarboxaldehído, 1-hidroxi-metil-ciclohex-3-en-carboxaldehído, 2-hidroxi-metil-2-metil-3-fenil-propanal, 3-hidroxi-2-metil-2-fenil-propanal y 3-hidroxi-2,2-difenil-propanal.

Son ejemplos de aldehídos ALD1 de la fórmula (IVa) apropiados 2,2-dimetil-3-fenoxi-propanal, 3-ciclohexiloxi-2,2-dimetil-propanal, 2,2-dimetil-3-(2-etilhexiloxi)-propanal, 2,2-dimetil-3-lauroxi-propanal y 2,2-dimetil-3-estearoxi-propanal.

En otra forma de ejecución, aldehídos ALD de la fórmula (IV) apropiados para la reacción a aldimina de la fórmula (I) son aldehídos ALD2 de la fórmula (IVb),



representando R⁵ un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo con 1 a 5 átomos de carbono.

Los aldehídos ALD2 de la fórmula (IVb) representan ésteres de 3-hidroxialdehídos 2,2-disubstituidos ya descritos, como por ejemplo 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-en-carboxaldehído, 2-hidroxi-2-metil-3-fenil-propanal, 3-hidroxi-2-metil-2-fenil-propanal y 3-hidroxi-2,2-difenil-propanal, con ácidos carboxílicos, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico y ácido caprónico.

Son ejemplos de aldehídos ALD2 de la fórmula (IVb) apropiados 2,2-dimetil-3-formiloxi-propanal, 3-acetoxi-2,2-dimetilpropanal, 2,2-dimetil-3-propionoxipropanal, 3-buti-roxi-2,2-dimetil-propanal, 2,2-dimetil-3-isobuti-roxi-propanal, 2,2-dimetil-3-pentoiloxi-propanal, 2,2-dimetil-3-isopentoiloxipropanal y 2,2-dimetil-3-hexoiloxi-propanal.

Como aldehído ALD de la fórmula (IV) son preferentes aldehídos ALD2 de la fórmula (IVb).

Es especialmente preferente 3-acetoxi-2,2-dimetilpropanal.

Los aldehídos ALD de la fórmula (IV) representan aldehídos alifáticos terciarios. Los aldehídos ALD, en especial los aldehídos ALD2 de la fórmula (IVb), presentan un olor claramente más reducido que los aldehídos empleados habitualmente en el estado de la técnica para la obtención de aldiminas, como por ejemplo isobutiraldehído o pivalaldehído. Además, los aldehídos ALD, en especial los aldehídos ALD2, se pueden obtener convenientemente a partir de materias primas económicas.

Aminas B1 de la fórmula (III) apropiadas para la reacción a aldimina de la fórmula (I) contienen uno o varios grupos amino alifáticos primarios, y al menos un grupo reactivo, que presenta un hidrógeno activo.

Se designa "grupo amino alifático" un grupo amino que está unido a un resto alifático, cicloalifático o arilalifático. De éste modo, éste se diferencia de un "grupo amino aromático" que está unido directamente a un resto aromático o heteroaromático, como por ejemplo en anilina o 2-aminopiridina.

En una forma de ejecución, como amina B1 de la fórmula (III) son apropiados compuestos con uno o dos grupos amino alifáticos primarios y un grupo amino secundario, como por ejemplo N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etandiamina, N-butil-1,2-etandiamina, N-hexil-1,2-etandiamina, N-(2-etilhexil)-1,2-etandiamina, N-ciclohexil-1,2-etandiamina, 4-amino-metil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, N-(2-aminoetil)piperazina, dietilentriamina (DETA), bis-hexametilentriamina (BHMT), 3-(2-aminoetil)amino-propilamina; di- und triaminas de la cianoetilación o cianobutilación, y subsiguiente hidrogenación de mono- y diaminas primarias, a modo de ejemplo N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, N-butil-1,3-propandiamina, N-hexil-1,3-propandiamina, N-(2-etilhexil)-1,3-propandiamina, N-dodecil-1,3-propandiamina, N-ciclohexil-1,3-propandiamina, 3-metil-amino-1-pentilamina, 3-etil-amino-1-pentilamina, 3-butilamino-1-pentilamina, 3-hexilamino-1-pentilamina, 3-(2-etilhexil)amino-1-pentilamina, 3-dodecil-amino-1-pentilamina, 3-ciclohexilamino-1-pentilamina, dipropilentriamina (DPTA), N3-(3-aminopentil)-1,3-pentandiamina, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentandiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentano-diamina, y diaminas grasas, como N-coco-alkuil-1,3-propandiamina, N-oleil-1,3-propandiamina, N-soja-alkuil-1,3-propandiamina, N-sebo-alkuil-1,3-propandiamina o N-(C₁₆₋₂₂-alkuil)-1,3-propandiamina, como son obtenibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre comercial Duomeen[®] de Akzo Nobel; los productos de la adición tipo Michael de di- o triaminas alifáticas primarias con acrilonitrilo, diésteres de ácido maleico o ácido fumárico, diésteres de ácido citracónico, acrilatos y metacrilatos, amidas de ácido acrílico y metacrílico y diésteres de ácido itacónico, transformados en proporción molar 1 : 1.

En otra forma de ejecución, como amina B1 de la fórmula (III) son apropiadas hidroxiaminas alifáticas, como por ejemplo 2-aminoetanol, 2-metilaminoetanol, 1-amino-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 4-amino-2-butanol, 2-amino-2-metilpropanol, 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 7-amino-1-heptanol, 8-amino-1-octanol, 10-amino-1-decanol, 12-amino-1-dodecanol, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxyetilbenzol, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-cyclohexanol; un derivado de glicoles que porta grupos amino primarios, como dietilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol, y oligómeros y polímeros superiores de estos glicoles, a modo de ejemplo 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicolmonoamina, α-(2-hidroxi-2-etil)-ω-(2-aminometiletoxi)-poli(oxi(metil-1,2-etandiilo)); un grupo hidroxilo y un derivado de alcoholes polialcoxilados trivalentes o de valencia superior que porta grupos amino primarios; productos de la cianoetilación simple y subsiguiente hidrogenación de glicoles, a modo de ejemplo 3-(2-hidroxi-2-etoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi-2-etoxi)-etoxi)-propilamina y 3-(6-hidroxi-hexiloxi)-propilamina.

En otra forma de ejecución, como amina B1 de la fórmula (III) son apropiadas mercaptoaminas alifáticas, como por ejemplo 2-aminoetanotiol (cisteamina), 3-aminopropanotiol, 4-amino-1-butantol, 6-amino-1-hexanotiol, 8-amino-1-octanotiol, 10-amino-1-decanotiol, 12-amino-1-dodecanotiol, y aminoazúcares, como 2-amino-2-deoxi-6-tioglucosa.

5 En otra forma de ejecución, como amina B1 de la fórmula (III) son apropiadas aminas que, además de uno o varios grupos amino primarios, presentan varios grupos reactivos que contienen un hidrógeno activo, a modo de ejemplo los compuestos citados a continuación:

10 - aminas que portan más de un grupo amino secundario y uno o varios grupos amino primarios, como N,N'-bis-(3-aminopropil)etilendiamina, trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), pentaetilenhexaamina y homólogos superiores de polietilenaminas lineales, N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina, poliaminas de la cianoetilación o cianobutilación múltiple, y subsiguiente hidrogenación de di- y poliaminas primarias con varios grupos amino primarios, como N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina, N,N'-bis-(3-amino-propil)-1,4-diaminobutano, N,N'-bis-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N,N'-bis-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, polivinilaminas, así como polietileniminas de diferente grado de polimerización (intervalo de pesos moleculares 500 a 1 000 000 g/mol), como son obtenibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre comercial Lupasol® de BASF en forma pura, o como disoluciones acuosas, conteniendo estas polietileniminas, además de grupos amino primarios y secundarios, también grupos amino terciarios;

15 - hidroxiaminas que portan más de un grupo hidroxilo y uno o varios grupos amino primarios, en especial derivados de alcoholes polialcoxilados trivalentes o de valencia superior, o de poliaminas polialcoxiladas, así como aminoazúcares, a modo de ejemplo glucosamina o galactosamina;

20 - hidroxipoliaminas que portan al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino secundario a partir de la cianoetilación o cianobutilación, y subsiguiente hidrogenación de hidroxiaminas, como N-hidroxietyl-1,2-etanodiamina, N-hidroxi-propil-1,2-etanodiamina, N-hidroxietyl-1,3-propanodiamina, N3-hidroxietyl-1,3-pentanodiamina.

Como amina B1 son apropiadas en especial aminas que, aparte de los grupos amino primarios, presentan solo un hidrógeno activo, es decir, aminas B1 en las que el índice y en la fórmula (III) representa 1.

25 Como amina B1 son preferentes N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etandiamina, N-ciclohexil-1,2-etandiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, N-butil-1,3-propandiamina, N-ciclohexil-1,3-propandiamina, 4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, DETA, DPTA, BHMT y diaminas grasas, como N-coco-alquil-1,3-propandiamina, N-oleil-1,3-propandiamina, N-soja-alquil-1,3-propandiamina y N-sebo-alquil-1,3-propandiamina; productos de la reacción tipo Michael de diaminas alifáticas primarias con diésteres de ácido maleico y ácido fumárico, acrilatos y metacrilatos, amidas de ácido acrílico y metacrílico, preferentemente con diésteres de ácido maleico, en especial maleinato de dimetilo, dietilo, dipropilo y dibutilo, y con acrilatos, en especial acrilato de metilo, transformados en proporción molar 1 : 1, así como hidroxil- o mercaptoaminas alifáticas, en las que los grupos amino primarios están separados del grupo hidroxilo o mercapto a través de una cadena de al menos 5 átomos, o mediante un anillo, en especial 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol y homólogos superiores de los mismos, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxietyl-benceno, 3-amino-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina y oligómeros y polímeros superiores de los mismos, 3-(2-hidroxietyl)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxietyl)-etoxi)-propilamina y 3-(6-hidroxiethyl)-propilamina.

35 Como amina B1 son especialmente preferentes aminas que son seleccionadas a partir del grupo constituido por N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etano-diamina, N-ciclohexil-1,2-etandiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, N-butil-1,3-propandiamina, N-ciclohexil-1,3-propandiamina, 4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, DETA, DPTA, BHMT, diaminas grasas, como N-coco-alquil-1,3-propandiamina, N-oleil-1,3-propandiamina, N-soja-alquil-1,3-propandiamina y N-sebo-alquil-1,3-propandiamina, 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxietyl-benceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina, 3-(2-hidroxietyl)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxietyl)-etoxi)-propilamina und 3-(6-hidroxiethyl)-propilamina.

40 La reacción entre un aldehído ALD y una amina B1 conduce en este caso a hidroxialdiminas, si se emplea como amina B1 una hidroxiamina; a mercaptoaldiminas, si se emplea como amina B1 una mercaptoamina; o a aminoaldiminas, si se emplea como amina B1 una amina di- o polivalente, que porta, además de uno o varios grupos amino primarios, uno o varios grupos amino secundarios.

50 En una forma de ejecución de la aldimina de la fórmula (I), X representa N-R⁶. Tales aldiminas de la fórmula (I) se pueden obtener, en caso dado, por una vía de síntesis ligeramente diferente a la descrita hasta el momento. Esta vía de síntesis consiste en hacer reaccionar un aldehído ALD de la fórmula (IV) con una amina primaria alifática divalente B2 de la fórmula H₂N-A^a-NH₂ -, representando A^a un resto hidrocarburo monovalente, que presenta heteroátomos en caso dado, con 2 a 20 átomos de carbono – en un primer paso para dar un producto intermedio, que contiene aún un grupo amino primario, además de un grupo aldimino. A continuación se hace reaccionar este

producto intermedio en un segundo paso para dar una aldimina de la fórmula (I), alquilándose una vez el grupo amino primario. Para la alquilación se emplean en especial compuestos con solo un doble enlace activado, que pueden entrar en reacciones de adición tipo Michael con aminas primarias; tales compuestos se denominan a continuación „aceptor de Michael“.

- 5 La reacción de un aldehído ALD con una amina B2 para dar un producto intermedio que presenta grupos amino primarios se efectúa en una reacción de condensación bajo eliminación de agua, como se describe anteriormente para la reacción de al menos un aldehído ALD con al menos una amina B1 de la fórmula (III). La estequiometría entre el aldehído ALD y la amina B2 se selecciona en este caso de modo que se emplea 1 mol de aldehído ALD para 1 mol de amina B2, que contiene dos grupos amino primarios. Es preferente un procedimiento de obtención
10 exento de disolvente, eliminándose de la mezcla de reacción el agua formada en la condensación por medio de aplicación de vacío.

- La reacción de un producto intermedio que presenta grupos amino primarios con el aceptor de Michael se efectúa, a modo de ejemplo, al mezclarse el producto intermedio con una cantidad estequiométrica o ligeramente sobreestequiométrica de aceptor de Michael, y calentándose la mezcla a temperaturas de 20 a 110°C hasta
15 conversión completa de producto intermedio para dar la aldimina de la fórmula (I). La reacción se efectúa preferentemente sin el empleo de disolventes.

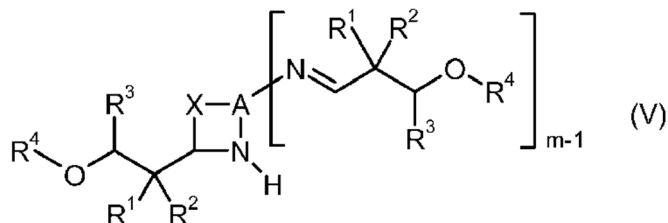
- Son ejemplos de aminas B2 apropiadas diaminas alifáticas, como etilendiamina, 1,2- y 1,3-propandiamina, 2-metil-1,2-propandiamina, 2,2-dimetil-1,3-propandiamina, 1,3- y 1,4-butandiamina, 1,3- y 1,5-pentandiamina, 2-butil-2-etil-1,5-pentandiamina, 1,6-hexametilendiamina (HMDA), 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina y mezclas de las
20 mismas (TMD), 1,7-heptandiamina, 1,8-octandiamina, 2,4-dimetil-1,8-octandiamina, 4-amino-metil-1,8-octandiamina, 1,9-nonandiamina, 2-metil-1,9-nonandiamina, 5-metil-1,9-nonandiamina, 1,10-decandiamina, isodecandiamina, 1,11-undecandiamina, 1,12-dodecandiamina, metil-bis-(3-aminopropil)amina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,3-diaminopentano (DAMP), 2,5-dimetil-1,6-hexametilendiamina; diaminas cicloalifáticas, como 1,2-, 1,3- y 1,4-diamino-ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano (H₁₂MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etil-5-metilciclohexil)-metano (M-MECA), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de los mismos, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 1-ciclohexil-amino-3-aminopropano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2.2.1]heptano (NBDA, obtenido por Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo-[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCD), 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano; diaminas arilalifáticas, como 1,3-xililendiamina (MXDA), 1,4-xililendiamina (PXDA); diaminas alifáticas que contienen grupos éter, como bis-(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,7-dioxadecan-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecan-3,10-diamina y oligómeros superiores de estas diaminas, así como diaminas de polioxialquilenos. Estas últimas constituyen típicamente productos de la aminación de polioxialquilenos, y son adquiribles, a modo de ejemplo, bajo el nombre Jeffamine[®] (von Huntsman Chemicals), bajo el nombre Polyetheramin (de BASF), o bajo el nombre PC Amine[®] (de Nitroil). Diaminas de polioxialquilenos especialmente apropiadas son Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400, Jeffamine[®] XTJ-511, Jeffamine[®] XTJ-568 y Jeffamine[®] XTJ-569; Polyetheramin D 230 y Polyetheramin D 400; PC Amine[®] DA 250 y PC Amine[®] DA 400.
35

- Como amina B2 son preferentes aquellas diaminas en las que los grupos amino primarios están separados por una cadena de al menos 5 átomos, o por un anillo, en especial 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,6-hexa-metilendiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina y mezclas de las mismas, 1,10-decandiamina, 1,12-dodecandiamina, 1,3- y 1,4-diamino-ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCD), 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, 1,3- y 1,4-xylylendiamina, así como las citadas diaminas y polioxialquilendiaminas alifáticas que contienen grupos éter.
40
45

- Son ejemplos de aceptores de Michael apropiados diésteres de ácido maleico o fumárico, como maleinato de dimetilo, maleinato de dietilo, maleinato de dibutilo, fumarato de dietilo; diésteres de ácido citracónico, como citraconato de dimetilo; acrilatos o metacrilatos, como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de tetrahidrofurilo, (met)acrilato de isobornilo; diésteres de ácido itacónico, como itaconato de dimetilo; ésteres de ácido cinámico, como cinamato de metilo; diésteres de ácido vinilfosfónico, como vinilfosfonato de dimetilo; ésteres de ácido vinilsulfónico, en especial vinilsulfonato de arilo; vinilsulfonas; vinilnitrilos, como acrilonitrilo, 2-pentenitrilo o fumaronitrilo; 1-nitro-etilenos, como β-nitroestireno, y productos de condensación de Knoevenagel, como por ejemplo aquellos de diésteres de ácido malónico y aldehídos, como formaldehído, acetaldehído o benzaldehído. Son preferentes diésteres de ácido maleico, ésteres de ácido acrílico, diésteres de ácido fosfónico y vinilnitrilos.
50
55

Las aldiminas de la fórmula (I) pueden estar en equilibrio con formas cíclicas, en caso dado, como se muestran en la fórmula (V) para el caso $\gamma = 1$ de manera ejemplar. En el caso de aminoaldiminas, estas formas cíclicas son aminaales cíclicas, a modo de ejemplo imidazolidinas o tetrahidropirimidinas; en el caso de hidroxialdiminas

aminoacetales cíclicos, a modo de ejemplo oxazolidinas o tetrahidrooxazinas; en el caso de mercaptoaldiminas tioaminales cíclicos, a modo de ejemplo tiazolidinas o tetrahidrotiazinas.



En la fórmula (V), R¹, R², R³, R⁴, A, X y m tienen el mismo significado que se describe en la fórmula (I).

- 5 Sorprendentemente, la mayor parte de aldíminas de la fórmula (I) no tienden a la ciclización. En especial para aminoaldíminas, por medio de métodos espectroscópicos IR y NMR se puede mostrar que estos compuestos se presentan predominantemente en forma de cadena abierta, es decir, de aldimina, mientras que la forma cíclica, es decir, de amina, no se presenta, o se presenta sólo en trazas. Esto se opone al comportamiento de aminoaldíminas según el estado de la técnica, como se describen, a modo de ejemplo, en el documento US 6 136 942: esto es, éstas se presentan principalmente en forma de cicloamina. También hidroxil- y mercaptoaldíminas, en las que el grupo amino primario del grupo hidroxilo, o bien mercapto, están separados por una cadena de al menos 5 átomos, o por un anillo, no muestran apenas ciclización. La ausencia sensible de estructuras cíclicas en las aldíminas de la fórmula (I), en especial respecto a su empleo en composiciones que contienen isocianato, se debe considerar ventajosa, ya que de este modo las aldíminas están sensiblemente exentas de los átomos de nitrógeno básicos que se presentan en aminales, oxazolidinas y tioaminales, que pueden reducir la estabilidad al almacenaje de la composición que contiene isocianato.

Las aldíminas de la fórmula (I) son estables al almacenaje bajo condiciones apropiadas, en especial bajo exclusión de humedad. En el caso de admisión de humedad, sus grupos aldímico se pueden hidrolizar formalmente para dar grupos amino a través de etapas intermedias, liberándose el correspondiente aldehído ALD, empleado para la obtención de la aldimina de la fórmula (I). Ya que esta reacción de hidrólisis es reversible y el equilibrio químico se sitúa claramente en el lado de la aldimina, se debe partir de que en ausencia de grupos reactivos frente a amina se hidroliza solo una parte de grupos aldímico.

Las aldíminas de la fórmula (I) presentan una estructura terciaria respecto a sus grupos aldímico. Es decir, en el átomo de C que está en posición alfa respecto al grupo aldímico no presentan átomos de hidrógeno. Por lo tanto, los grupos aldímico no se pueden tautomerizar para dar grupos enamino, y presentan impedimento estérico. Debido a estas propiedades, éstos presentan comportamiento inerte en forma no hidrolizada frente a la mayor parte de compuestos que entran en reacciones de adición, a modo de ejemplo epóxidos e isocianatos.

Frente a aldíminas con estructura terciaria conocidas, como por ejemplo aldíminas derivadas de pivalaldehído, las aldíminas de la fórmula (I) presentan un olor más reducido, lo que es una gran ventaja para muchas aplicaciones, en especial aplicaciones en espacios cerrados, o aplicaciones en las que las composiciones se pulverizan o se aplican a temperatura elevada. Son convenientemente compatibles con sistemas de polímero, en especial poliuretanos, así como convenientemente obtenibles a partir de materias primas económicas en un procedimiento sencillo.

Las aldíminas de la fórmula (I) se pueden emplear muy ampliamente. En principio, se pueden emplear donde puedan servir como fuente de aldehído ALD de la fórmula (IV) o de amina B1 de la fórmula (III). En especial se pueden emplear en la función de amina protegidas, o bien aldehídos protegidos, en sistemas reactivos con aldehído y/o amina, y desproteger en los mismos selectivamente en caso necesario. En especial encuentran aplicación en sistemas en los que están presentes compuestos que reaccionan con amina primarias. La desprotección se efectúa por vía hidrolítica, a modo de ejemplo mediante contacto con agua o humedad, en especial humedad del aire.

Por otra parte, las aldíminas de la fórmula (I) se emplean en la formación de productos de reacción de aldíminas de la fórmula (I) funcionalizados adicionalmente. De este modo, las aldíminas de la fórmula (I) se pueden hacer reaccionar con compuestos que pueden reaccionar con el grupo HX que porta hidrógeno activo, en especial en reacciones de adición. Compuestos apropiados que entran en tales reacciones de adición portan grupos reactivos, como por ejemplo grupos isocianato, grupos epóxido, grupos silano, grupos anhídrido o más, o dobles o triples enlaces activados en menor medida, como grupos (met)acrilato, grupos acrilamida, grupos 1-etinilcarbonilo o 1-propinilcarbonilo, grupos maleimida o citraconimida, grupos vinilo o isopropenilo, o grupos alilo. Los productos de reacción de tales reacciones de adición, que portan grupos aldímico, se pueden hidrolizar en caso necesario para dar aldehídos ALD de la fórmula (IV) y compuestos con grupos amino primarios, y utilizar a continuación para otras reacciones, a modo de ejemplo para reacciones de reticulación.

- 5 Mediante reducción de grupos aldimino a grupos amino secundarios, las aldiminas de la fórmula (I), o los productos de reacción mencionados, procedentes de reacciones de adición con aldiminas de la fórmula (I), pueden servir también para la síntesis de compuestos que contienen grupos amino secundarios especiales, que se pueden emplear por su parte, a modo de ejemplo, como endurecedor para composiciones que contienen isocianato y/o epóxido.
- Las aldiminas de la fórmula (I) se pueden emplear además para la obtención de compuestos que contienen grupos aldimino, que son apropiados, a modo de ejemplo, como endurecedor latente o como co-monómero para composiciones de polímero reactivas, en especial para composiciones de poliuretano que presentan grupos isocianato.
- 10 Las aldiminas de la fórmula (I) son especialmente apropiadas como componente de composiciones basadas en isocianatos o resinas de epóxido, en especial para aplicaciones, como pegamentos, masas de obturación, masas de relleno, revestimientos, revestimientos de suelo, pinturas, esmaltes, imprimadores o espumas. Tales composiciones contienen preferentemente al menos un ácido, en especial un ácido carboxílico o sulfónico, o un compuesto hidrolizable para dar estos ácidos, catalizando el ácido la hidrólisis de grupos aldimino.
- 15 Las aldiminas de la fórmula (I) son apropiadas en especial como endurecedor o como precursor de endurecedores para composiciones de poliuretano de uno y dos componentes, que se endurecen por humedad, como pegamentos, masas de obturación, masas de relleno, revestimientos, revestimientos de suelo, pinturas, esmaltes, imprimadores o espumas, así como para la obtención de pegamentos reactivos por fusión en caliente de poliuretano que se endurecen rápidamente, que presentan un contenido reducido en monómeros de isocianato.
- 20 En el caso de admisión de humedad, los grupos isocianato presentes en tal composición reaccionan con los grupos amino primarios, que se liberan formalmente mediante hidrólisis de los grupos aldimino o aldiminas de la fórmula (I), liberándose un aldehído ALD. Los grupos isocianato excedentes respecto a los grupos aldimino reaccionan directamente con humedad. Como resultado de estas reacciones, la composición se endurece finalmente; este proceso se denomina también reticulación. En este caso, la reacción de grupos isocianato con los grupos aldimino que se hidrolizan no se debe efectuar necesariamente a través de grupos amino libres. Naturalmente, también son posibles reacciones con etapas intermedias de la reacción de hidrólisis. A modo de ejemplo es concebible que un grupo aldimino que se hidroliza en forma de un semiaminal reaccione directamente con un grupo isocianato.
- 25 Otro objeto de la presente invención son compuestos que contienen grupos aldimino AV, que representan productos de adición de la reacción de al menos una aldimina de la fórmula (I) con al menos un compuesto D, que porta más de un grupo reactivo, que puede entrar en reacciones de adición con un grupo HX. Los grupos HX de la aldimina de la fórmula (I) reaccionan en este caso en una reacción de adición con al menos un grupo reactivo del compuesto D para dar un compuesto que contiene grupos aldimino AV.
- 30 Para esta reacción se emplea preferentemente una aldimina de la fórmula (I), en la que el índice y representa el valor 1.
- 35 Si esta reacción se lleva a cabo en proporción estequiométrica, es decir, con un equivalente molar de hidrógeno activo de la aldimina de la fórmula (I) respecto a un equivalente molar de grupos reactivos del compuesto D – mediante lo cual se hacen reaccionar completamente sus grupos reactivos – se obtiene como compuesto que contiene grupos aldimino AV una polialdimina. De manera sencilla son obtenibles polialdiminas sin tener que recurrir a su obtención a partir de las correspondientes poliaminas primarias, que se encuentran disponibles técnica y comercialmente solo con limitaciones. Dependiendo de estructura, funcionalidad y peso molecular de compuestos D y de aldiminas de la fórmula (I), estas polialdiminas pueden presentar propiedades altamente diferentes; por lo tanto, se pueden ajustar a las demandas de una determinada aplicación. Estas polialdiminas son apropiadas en especial como endurecedor latente para composiciones que presentan grupos isocianato.
- 40 Mediante una reacción subestequiométrica de aldiminas de la fórmula (I) con compuestos D se pueden obtener también compuestos que contienen grupos aldimino AV, que presentan, además de uno o varios grupos aldimino, uno o varios reactivos diferentes, accesibles para poli-reacciones, los denominados compuestos heterofuncionales AV. En este caso se emplea menos de un equivalente molar de hidrógeno activo de la aldimina de la fórmula (I) respecto a un equivalente molar de grupos reactivos del compuesto D. En este caso, el propio compuesto D puede ser homo- o heterofuncional. Tales compuestos heterofuncionales AV son empleables, a modo de ejemplo, como co-monómeros o como endurecedor latente para composiciones de polímero reactivas; o, para el caso de que un compuesto heterofuncional AV, además de al menos un grupo aldimino, presente al menos un grupo reactivo que pueda reaccionar con grupos aldimino que se hidrolizan bajo enlace de las moléculas, también como composición reactiva de polímeros en sí misma. Esto se puede aplicar en especial para el caso de compuestos que contienen grupos aldimino AV, que presentan grupos isocianato adicionalmente.
- 45 Como compuestos D son apropiadas substancias en las que los grupos reactivos del compuesto D son
- 55

seleccionados a partir del grupo constituido por grupos isocianato, isotiocianato, ciclocarbonato, epóxido, episulfuro, aziridina, acrílo, metacrilo, 1-etinilcarbonilo, 1-propinilcarbonilo, maleimida, citraconimida, vinilo, isopropenilo y alilo, pudiendo ser iguales o diferentes entre sí los grupos reactivos aislados. Son preferentes grupos isocianato, epóxido, acrílo, maleimida, vinilo, isopropenilo y alilo.

5 Son ejemplos de compuestos D apropiados

- poliisocianatos di- o polivalentes, monómeros y/u oligómeros, alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos, como diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), diisocianato de 1,12-dodecametileno, diisocianato de lisina y éster de lisina, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetano (HMDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, diisocianato de m- y p-xilileno (m- y p-XDI), 1,3,5-tris-(isocianato-metil)-benceno, diisocianato de m- y p-tetrametil-1,3- y -1,4-xilileno (m- y p-TMXDI), bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftalina, triisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'',\alpha''$ -hexametil-1,3,5-mesitileno, isocianatos de ácido graso dímero y trímero, como 3,6-bis-(9-isocianatononil)-4,5-di-(1-heptenil)-ciclohexeno (diisocianato de dimerilo), diisocianato de 2,4- y 2,6-tolulileno y cualquier mezcla de estas isómeros (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y cualquier mezcla de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI o PMDI polímero), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftalin-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), tris-(4-isocianatofenil)-metano, tris-(4-isocianatofenil)-tiofosfato; oligómeros de estos isocianatos que contienen grupos uretdiona, isocianurato o iminooxadiazindiona; isocianatos modificados di- y polivalentes que contienen grupos éster, urea, uretano, biuret, alofanato, carbodiimida, uretonimina u oxadiazintriona; así como polímeros de poliuretano que contienen isocianato es decir productos de reacción de poliisocianatos con sustancias que presentan dos o más grupos hidroxilo, que presentan más de un grupo isocianato (los denominados „polioles“), como por ejemplo alcoholes di- o polivalentes, glicoles o aminoalcoholes, poliéteres, poliésteres, poliacrilatos, policarbonatos o polihidrocarburos polihidroxifuncionales, en especial poliéteres;

- epóxidos di- o polivalentes (poliepóxidos), como bis-(2,3-epoxiciclopentil)éter, poliglicidiléter de alcoholes polivalentes alifáticos y cicloalifáticos, como 1,4-butanodiol, polipropilenglicoles y 2,2-bis-(4-hidroxiclohexil)-propano; poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, como resorcinol, bis-(4-hidroxifenil)-metano (Bisfenol-F), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (Bisfenol-A), 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)-propano, 1,1,2,2-tetraquis-(4-hidroxifenil)-etano, productos de condensación de fenoles con formaldehído, que se obtienen bajo condiciones ácidas, como novolacas fenólicas y novolacas cresólicas, así como poliglicidiléteres prolongados previamente con estos alcoholes y fenoles, o con ácidos policarboxílicos, como por ejemplo ácidos grasos dímeros, o una mezcla de los mismos; poliglicidilésteres de ácidos carboxílicos polivalentes, como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico y ácido hexahidroftálico; derivados de N-glicidilo de aminas, amidas y bases nitrogenadas heterocíclicas, como N,N-diglicidil-anilina, N,N-diglicidil-toluidina, N,N,O-triglicidil-4-aminofenol, N,N,N',N'-tetraglicidil-bis-(4-aminofenil)-metano, cianurato de triglicidilo e isocianurato de triglicidilo;

- compuestos di- o polivalentes que portan grupos acrílo, metacrilo o acrilamida, como tris-(2-hidroxi-etil)-isocianurato-tri(met)acrilato, tris-(2-hidroxi-etil)-cianurato-tri(met)acrilato, N,N',N''-tris(met)acrilato-perhidrotriazina; acrilatos y metacrilatos di- o polivalentes de poliéteres alifáticos, poliésteres, novolacas, fenoles, alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, glicoles y poliester-glicoles, así como derivados mono- y polialcoxilados de los compuestos citados anteriormente, a modo de ejemplo di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, polibutadienos di- o polivalentes acrílo- o metacrilo-funcionales, poliisoprenos o copolímeros en bloques de los mismos; aductos de epóxidos di- o polivalentes como los epóxidos citados anteriormente con ácido acrílico y metacrílico; (met)acrilatos de poliuretano di- o polivalentes; acrilamidas di- o polivalentes, como N,N'-metilen-bis-acrilamida;

- compuestos di- o polivalentes que portan grupos 1-etinilcarbonilo o 1-propinilcarbonilo;

- compuestos di- o polivalentes que portan grupos maleimida o citraconimida, como las bis- y poli-quismaleimidadas de di- y poliaminas cicloalifáticas o aromáticas, y anhídrido de ácido maleico o citracónico, a modo de ejemplo bis(maleimida) de ácido graso α,ω -dímero, 4,4'-di-fenilmetan-bis(maleimida), 1,3-xilileno-bis(citraconimida); bis- y poli-quismaleimidadas de copolímeros de butadieno/acrilonitrilo terminados en amino (a modo de ejemplo obtenibles bajo el nombre Hycar® ATBN de Noveon) y anhídrido de ácido maleico o citracónico; aductos di- o polivalentes de di- y poliisocianatos con N-hidroxietilmaleimida; ésteres de alcoholes di- o polivalentes y ácido 6-maleimidohexanoico;

- compuestos di- o polivalentes que portan grupos vinilo y/o isopropenilo, como 1,3- y 1,4-divinilbenceno,

divinilsulfona, vinilcrotonato, dialilidienpentaeritrol-acetal, 1,3-diisopropenilbenceno y 1,3,5-triisopropenil-benceno, 3-(2-viniloxietoxi)-estireno, divinildimetilsilano, trivinilmetsilano, trivinilmetoxisilano, diviniltetrametildisiloxano, 1,3-divinil-1,3-difenil-1,3-dimetildisiloxano, 1,3-divinil-tetraetoxidisiloxano, trivinil-pentametiltrisiloxano, 4-viniloxibutoxi-trivinilsilano, tris-(4-viniloxibutoxi)-vinilsilano; vinil- e isopropeniléteres di- o polivalentes, como diviniléter, isopropenilviniléter, trietilenglicol-diviniléter, butandiol-diviniléter, hexanodiol-diviniléter, ocatadecandiol-diviniléter, diviniléter de diol de ácido graso dímero y divinilbutiral; divinilésteres de ácidos dicarboxílicos, a modo de ejemplo adipato de divinilo;

- compuestos di- o polivalentes que portan grupos alilo, como cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, fosfato de trialilo; aliléteres di- o polivalentes de alcoholes y glicoles, así como derivados mono- y polialcoxilados de los mismos, a modo de ejemplo 1,4-bis-(aliloxi)-butano, 1,6-bis-(aliloxi)-hexano, dialiléter de trietilenglicol, dialiléter de Bisfenol-A, dialiléter de 3,3'-dialil-Bisfenol-A, 3,3'-dialil-bisfenol-A, dialiléter de trimetilopropano, trialiléter de glicerina, trialiléter de trimetilopropano, tetraaliléter de pentaeritrol; alilésteres y -amidas di- o polivalentes de ácidos carboxílicos, a modo de ejemplo ftalato de dialilo, iso- y tereftalato de dialilo, oxalato de dialilo, sebacato de dialilo, maleinato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo; carbonatos de alilo divalentes, como carbonato de dialilo, bis-alilcarbonato de di- y trietilenglicol; aductos di- o polivalentes de di- y poliisocianatos con glicidol, alcohol alílico o alilglicoles, a modo de ejemplo bis-alilcarbamato de 1,6-hexametileno;

- así como compuestos di- o polivalentes heterofuncionales, es decir, que portan al menos dos diferentes grupos reactivos de los citados anteriormente, como isocianato de 4-aliloxi-fenilo, isocianatos de 1-alqueno, como isocianato de vinilo, isocianato de propenilo e isocianato de isopropenilo, 2-isocianatoetil-metacrilato, acrilato de 1,2-dimetil-3-isocianatopropilo, p-isocianatoestireno, isocianato de m- y p-iso-propenil- α,α -dimetilbencilo (m- y p-TMI), isocianato de m- y p-etenil- α,α -dimetilbencilo, diisocianato de isopropenil- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-xilileno, glicidilaliléter, glicidoxi-trivinilsilano, triglicidoxi-vinilsilano, N-(trivinilsililoximetil)-maleimida; aductos heterofuncionales de di- y poliisocianatos con glicidol, alcohol alílico, alilglicoles, N-hidroxiethylmaleimida, acrilatos y metacrilatos hidroxifuncionales, como acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo; aductos heterofuncionales de mono- y policarbodiimidias de di- y poliisocianatos con ácido acrílico o metacrílico; aductos heterofuncionales de epóxidos di- o polivalentes con ácido acrílico o metacrílico, vinilaliléteres, vinilaliléteres de etilenglicol, ftalato de vinilalilo, etilenglicol-(2-alilfenil)-vinil-eter, (met)acrilato de alilo, acrilato de vinilo, (met)acrilato de 2-viniloxi-etilo.

Como compuestos D son apropiados en especial isocianatos di- o polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos, como los poliisocianatos monómeros y oligómeros mencionados, así como los productos de reacción de poliisocianatos con polioles que presentan más de un grupo isocianato, en especial polieterpolioles, poliesterpolioles, polioles de poliacrilato, polioles de policarbonato, polioles de polihidrocarburo, y mezclas de estos polioles.

Según los grupos reactivos del compuesto D y los grupos de la aldimina de la fórmula (I) que portan hidrógeno activo, la reacción de adición que conduce al compuesto que contiene grupos aldimino AV se puede efectuar por vía nucleófila o radicalaria. Por motivos de simplicidad, el concepto „reacción de adición“ en el presente documento debe comprender también reacciones de sustitución con apertura de anillo, como las que se efectúan entre epóxidos y nucleófilos, ya que el resultado de tal reacción de sustitución, que no libera el nucleófilo como molécula separada, se equipara al de una reacción de adición. La reacción de adición se desarrolla por vía nucleófila, si el grupo reactivo de la aldimina que porta el hidrógeno activo ataca como nucleófilo a un grupo reactivo electrófilo del compuesto D, a modo de ejemplo, en el caso de ataque de un grupo amino o hidroxilo a un grupo isocianato. Como ejemplo de una reacción de adición radicalaria se puede citar la reacción de un grupo mercapto en un grupo acrílico, requiriéndose para este tipo de reacción de adición generalmente un iniciador que forma radicales.

La reacción entre la aldimina de la fórmula (I) y el compuesto D para dar el compuesto que contiene grupos aldimino AV se efectúa bajo condiciones conocidas, como se emplean típicamente para reacciones entre los grupos reactivos que participan de la respectiva reacción, a modo de ejemplo a 20 hasta 100°C. La reacción se efectúa bajo empleo de un disolvente, o preferentemente en medio exento de disolvente. A modo de ejemplo, se pueden emplear concomitantemente sustancias auxiliares, como por ejemplo catalizadores, iniciadores o estabilizadores. La reacción con isocianatos se lleva a cabo para aminoaldisminas preferentemente a temperatura ambiente y sin catalizador, para hidroxil- y mercaptoaldisminas a 40 hasta 100°C y bajo empleo de un catalizador, como se emplea para la reacción de uretanización entre isocianatos y alcoholes, a modo de ejemplo un compuesto orgánico de estaño, un complejo de bismuto, un compuesto amínico terciario o una combinación de tales catalizadores.

En el presente documento se denomina „temperatura ambiente“ una temperatura de 25°C.

Los compuestos que contienen grupos aldimino AV obtenidos del modo descrito, como las aldisminas de la fórmula (I), son estables al almacenaje bajo condiciones apropiadas, en especial bajo exclusión de humedad. Compuestos heterofuncionales que contienen grupos aldimino AV, que contienen grupos reactivos accesibles para poli-reacciones adicionales, además de grupos aldimino, son estables al almacenaje si se mantienen alejados de reacciones de estos factores que desencadenan grupos reactivos, como por ejemplo calor o radiación UV.

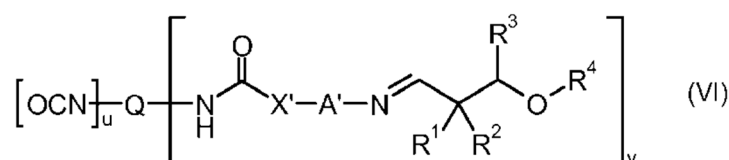
En el caso de admisión de humedad, los grupos aldímimo de los compuestos que contienen grupos aldímimo AV se pueden hidrolizar formalmente para dar grupos amino a través de etapas intermedias, liberándose el correspondiente aldehído ALD de la fórmula (IV), empleado para la obtención de la aldímima. Ya que esta reacción de hidrólisis es reversible y el equilibrio químico se sitúa claramente en el lado de la aldímima, se debe partir de que en ausencia de grupos reactivos frente a aminas se hidroliza parcial o completamente solo una parte de grupos aldímimo. Por el contrario, en el caso especial de compuestos heterofuncionales que contienen grupos aldímimo AV, que contienen grupos reactivos frente a aminas, en especial grupos isocianato, los grupos aldímimo que se hidrolizan reaccionan adicionalmente, a modo de ejemplo con grupos isocianato, para dar grupos urea. En este caso se llega a la reticulación del compuesto heterofuncional que contiene grupos aldímimo AV, que puede conducir directamente a una composición de polímero endurecida, también sin participación de otras sustancias. En este caso, la reacción de grupos reactivos frente a aminas con los grupos aldímimo que se hidrolizan no se debe efectuar necesariamente a través de grupos amino. Naturalmente, también son posibles reacciones con etapas intermedias de la reacción de hidrólisis. A modo de ejemplo es concebible que un grupo aldímimo que se hidroliza en forma de un semiaminal reaccione directamente con un grupo reactivo frente a aminas.

Los compuestos que contienen grupos aldímimo AV se pueden emplear muy ampliamente. En principio se pueden emplear donde puedan servir como fuente de aldehídos ALD de la fórmula (IV) o de aminas de la fórmula (III) que se producen en la hidrólisis a partir del compuesto que contiene grupos aldímimo AV. En especial se pueden emplear en la función de aminas protegidas, o bien aldehídos protegidos, en sistemas reactivos con aldehído y/o amina, y desproteger selectivamente en los mismos en caso necesario. En especial se aplican en sistemas en los que están presentes compuestos que reaccionan con aminas primarias. La desprotección se efectúa por vía hidrolítica, a modo de ejemplo mediante contacto con agua o humedad, en especial humedad del aire.

Por otra parte, los compuestos que contienen grupos aldímimo AV se emplean en composiciones de polímero que contienen grupos reactivos, como están presentes también en el compuesto D.

Los compuestos que contienen grupos aldímimo AV son apropiados en especial como componente de composiciones de poliuretano que presentan grupos isocianato, que reticulan bajo acción de humedad. Tales composiciones de poliuretano que contienen compuestos que incluyen grupos aldímimo AV pueden ser de uno o dos componentes. Éstas son apropiadas como pegamentos, masas de obturación, masas de relleno, revestimientos, revestimientos de suelo, pinturas, esmaltes, imprimadores o espumas, así como pegamentos reactivos por fusión en caliente de poliuretano que se endurecen rápidamente, que presentan un contenido reducido en monómeros de isocianato.

Una forma preferente de ejecución del compuesto que contiene grupos aldímimo AV es el compuesto que contiene grupos aldímimo AV1 de la fórmula (VI),



representando

u 0 o 1 o 2 o 3 o 4 o 5,

v 1 o 2 o 3 o 4 o 5 o 6,

con la condición de que (u+v) represente 2 o 3 o 4 o 5 o 6;

Q el resto de un poliisocianato que presenta (u+v) grupos isocianato tras eliminación de todos los grupos isocianato;

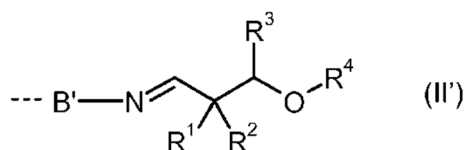
A' un resto hidrocarburo divalente, que presenta heteroátomos en caso dado, con 2 a 20 átomos de carbono,

o junto con R⁷ un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina; y

X' O o S o N-R⁶ o N-R⁷,

representando R⁶

un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, al menos un grupo carboxilato, nitrilo, nitro, fosfonato, sulfona o sulfonato, o un sustituyente de la fórmula (II'),



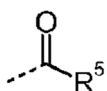
5 representando B' un resto hidrocarburo divalente, que presenta heteroátomos en caso dado, con 2 a 20 átomos de carbono, y

R⁷ junto con A' un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciario;

y R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados ya citados.

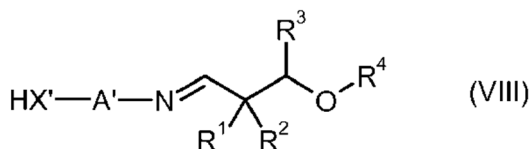
10 Nombres de sustancias que comienzan con „poli“, como poliisocianato o polioliol, designan en el presente documento sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales que se presentan en sus nombres por molécula.

En la fórmula (VI) R¹ y R² representan preferentemente un grupo metilo; R³ representa preferentemente un átomo de



hidrógeno; R⁴ representa preferentemente un resto , presentando R⁵ los significados ya citados.

15 Un compuesto que contiene grupos aldimino AV1 de la fórmula (VI) es obtenible mediante la reacción de al menos un poliisocianato de la fórmula (VII) con al menos una aldimina que presenta solo un hidrógeno activo de la fórmula (VIII).



20 En las fórmulas (VII) y (VIII), Q, u, v, X', A', R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados ya descritos.

Un poliisocianato de la fórmula (VII) apropiado es un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato PUP en una forma de ejecución.

25 El concepto „polímero“ comprende en el presente documento por una parte un colectivo de macromoléculas homogéneas desde el punto de vista químico, pero diferentes respecto a grado de polimerización, peso molecular y longitud de cadenas, que se obtuvo mediante una poli-reacción (polimerización, poliadición, policondensación). El concepto comprende por otra parte también derivados de tal colectivo de macromoléculas de poli-reacciones, es decir, compuestos que se obtuvieron mediante reacciones, como por ejemplo adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas, y que pueden ser homogéneas desde el punto de vista químico o heterogéneas desde el punto de vista químico. Por lo demás, el concepto comprende también los denominados

30 prepolímeros, es decir, aductos previos reactivos oligómeros, cuyos grupos funcionales participan en la síntesis de macromoléculas.

El concepto „polímero de poliuretano“ comprende todos los polímeros que se obtienen según el denominado procedimiento de poliadición de diisocianato. Éste incluye también aquellos polímeros que están casi o completamente exentos de grupos uretano. Son ejemplos de polímeros de poliuretano poliéter-poliuretanos,

35 poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

Un polímero de poliuretano apropiado que presenta grupos isocianato PUP es obtenible mediante la reacción de al menos un poliol con al menos un poliisocianato.

Como polioles para la obtención de un polímero de poliuretano PUP se pueden emplear, a modo de ejemplo, los siguientes polioles comerciales, o mezclas de los mismos:

- 5 - polieterpolioles, también llamados polioxialquilenpolioles u oligoeteroles, que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano, o mezclas de los mismos, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos, como por ejemplo agua, amoníaco, o compuestos con varios grupos OH o NH, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles
 10 isómeros, los butandioles, pentandioles, hexandioles, heptandioles, octandioles, nonandioles, decandioles, undecandioles isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, Bisfenol A, Bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los compuestos citados anteriormente. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpolioles, que presentan un grado de insaturación reducido (medido según ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), obtenidos, a modo de ejemplo,
 15 con aduda de los denominados catalizadores de complejo de cianuro metálico doble (catalizadores DMC), como también polioxialquilenos con un grado de insaturación más elevado, obtenidos, a modo de ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos, como NaOH, KOH, CsOH, o alcoholatos alcalinos.

Como polieterpolioles son especialmente apropiados polioxialquilendioles y -trioles, en especial polioxialquilendioles. Polioxialquilendi- y trioles especialmente apropiados son polioxietilendi- y -trioles, así como polioxipropilendi- y -trioles.

Son especialmente apropiados polioxipropilendioles y -trioles con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y un peso molecular en el intervalo de 1000 a 30 000 g/mol, así como polioxipropilendioles y -trioles con un peso molecular de 400 a 8 000 g/mol. En el presente documento se entiende siempre por „peso molecular“ o „peso molar“ la media de peso molecular M_n . En especial son apropiados polioxipropilendioles con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y un peso molecular en el intervalo de 1000 a 12 000, en especial entre 1000 y 8000 g/mol. Tales polieterpolioles se distribuyen, a modo de ejemplo, bajo el nombre comercial Acclaim® de Bayer.

Del mismo modo son especialmente apropiados los denominados polioxipropilendioles y -trioles „protegidos en posición terminal con EO“ (protegidos en posición terminal con óxido de etileno). Estos últimos son polioxipropilendipolioxietilendipolioles especiales, que se obtienen, a modo de ejemplo, al alcoxilarse polioxipropilendipolioles puros con óxido de etileno, una vez concluida la polipropoxilación, y al presentar éstos de este modo grupos hidroxilo primarios.

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

- Poliesterpolioles, también llamados oligoesteroles, obtenidos según procedimientos conocidos, en especial de policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o de policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes di- o polivalentes.

En especial son apropiados poliesterpolioles que son obtenidos a partir de alcoholes di- a trivalentes, en especial divalentes, como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcohol 1,12-hidroxiesteárico, 1,4-ciclohexandimetanol, diol de ácido graso dímero (diol dímero), hidroxipivalato de neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, o mezclas de los alcoholes citados anteriormente, con ácidos di- o tricarbónicos orgánicos, en especial ácidos dicarbónicos, o sus anhídridos o ésteres, como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dímero, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido de ácido trimelítico, o mezclas de los ácidos citados anteriormente, así como poliesterpolioles de lactonas, como por ejemplo de ϵ -caprolactona e iniciadores, como los alcoholes di- o trivalentes citados anteriormente.

Poliesterpolioles especialmente apropiados son poliesterdioles. Poliesterdioles especialmente apropiados son aquellos obtenidos a partir de ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido graso dímero, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico como ácido dicarboxílico, y a partir de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, diol de ácido graso dímero y 1,4-ciclohexandimetanol como alcohol divalente. En especial, también son apropiados también poliesterdioles obtenidos a partir de ϵ -caprolactona y uno de los alcoholes divalentes citados anteriormente como iniciador.

En especial son apropiados poliesterdi- y -trioles líquidos a temperatura ambiente, amorfos, parcialmente cristalinos y cristalinos, en especial poliesterdioles. Poliesterpolioles líquidos a temperatura ambiente apropiados son sólidos no

muy por debajo de temperatura ambiente, a modo de ejemplo a temperaturas entre 0°C y 25°C, y se emplean preferentemente en combinación con al menos un poliésterpoliol amorfo, parcialmente cristalino o cristalino.

- Polioles de policarbonato, como son accesibles mediante reacción, a modo de ejemplo, de los alcoholes citados anteriormente – empleados para la síntesis de poliésterpolioles, con carbonatos de dialquilo, como carbonato de dimetilo, carbonatos de diarilo, como carbonato de difenilo, o fosgeno. Son especialmente apropiados dioles de policarbonato, en especial dioles de policarbonato amorfos.

- Como polioles son igualmente apropiados copolímeros en bloques que portan al menos dos grupos hidroxilo, que presentan al menos dos bloques diferentes con estructura de poliéter, poliéster y/o policarbonato del tipo descrito anteriormente.

- Polioles de poliacrilato y polimetacrilato.

- Grasas y aceites polihidroxifuncionales, a modo de ejemplo grasas y aceites naturales, en especial aceite de ricino; o polioles obtenidos mediante modificación química de grasas y aceites naturales – denominados oleoquímicos, a modo de ejemplo los epoxipoliésteres, o bien epoxipoliésteres obtenidos mediante epoxidación de aceites insaturados y subsiguiente apertura de anillo con ácidos carboxílicos, o bien alcoholes, o polioles obtenidos mediante hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados; o polioles obtenidos a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación, como alcoholólisis u ozonólisis, y subsiguiente enlace químico, a modo de ejemplo mediante transesterificación o dimerización de los productos de degradación obtenidos de este modo, o derivados de los mismos. Productos de degradación de grasas y aceites naturales apropiados son especialmente ácidos grasos y alcoholes grasos, así como ésteres de ácidos grasos, en especial los ésteres metílicos (FAME), que se pueden derivatizar, a modo de ejemplo, mediante hidroformilación e hidrogenación para dar ésteres de ácidos hidroxigrasos.

- Poliolios de polihidrocarburo, también llamados oligohidrocarbonoles, como por ejemplo copolímeros de etileno, propileno, etileno, butileno o etileno-propileno-dieno polihidroxifuncionales, como se obtienen, a modo de ejemplo, por la firma Kraton Polymers, o copolímeros polihidroxifuncionales de dienos, como 1,3-butadieno, o mezclas de dienos y monómeros vinílicos, como estireno, acrilonitrilo o isobuteno, o polibutadienpolioles polihidroxifuncionales, como por ejemplo aquellos que se obtienen mediante copolimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico, y también pueden estar hidrogenados.

- Copolímeros de acrilonitrilo/butadieno polihidroxifuncionales, como se pueden obtener, a modo de ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo (adquiribles comercialmente bajo el nombre Hycar® CTBN de Hanse Chemie).

Estos polioles citados presentan preferentemente un peso molecular medio de 250-30 000 g/mol, en especial de 400 – 20 000 g/mol, y presentan preferentemente una funcionalidad de OH media en el intervalo de 1,6 a 3.

Adicionalmente a estos polioles citados, se pueden emplear concomitantemente cantidades reducidas de alcoholes di- o polivalentes de bajo peso molecular, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butandioles, pentandioles, hexandioles, heptandioles, octandioles, nonandioles, decandioles, undecandioles isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol, Bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetiloleetano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- y polivalentes citados anteriormente, así como mezclas de los alcoholes citados anteriormente en la obtención de un polímero de poliuretano PUP.

Como poliisocianatos para la obtención de un polímero de poliuretano PUP se pueden emplear poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos comerciales, en especial diisocianatos, a modo de ejemplo los siguientes: diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, diisocianato de lisina y éster de lisina, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-metil-2,4- y -2,6-diisocianatociclohexano, y cualquier mezcla de estos isómeros (HTDI o H₆TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4'- y -4,4'-difetilmetano (HMDI o H₁₂MDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, diisocianato de m- y p-xilileno (m- y p-XDI), diisocianato de m- y p-tetrametil-1,3- y -1,4-xilileno (m- y p-TMXDI), bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftalina, diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno, y cualquier mezcla de estos isómeros (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difetilmetano, y cualquier mezcla de estos isómeros (MDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftalin-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), dianisidindiisocianato (DADI), oligómeros y polímeros de los isocianatos citados anteriormente, así como cualquier mezcla de los isocianatos citados anteriormente. Son preferentes diisocianatos monómeros, en especial MDI, TDI, HDI y IPDI.

La obtención de polímero de poliuretano PUP se efectúa de modo conocido directamente a partir de los poliisocianatos y los polioles, o mediante procedimientos de aducción graduales, como son conocidos también a modo de reacciones de prolongación de cadenas.

- 5 En una forma de ejecución preferente, el polímero de poliuretano PUP se obtiene a través de una reacción de al menos un poliisocianato y al menos un polioliol, presentándose los grupos isocianato en exceso estequiométrico frente a los grupos hidroxilo. La proporción entre grupos isocianato e hidroxilo asciende ventajosamente a 1,3 hasta 5, en especial 1,5 hasta 3.

La reacción se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura a la que los polioles, poliisocianatos empleados, y el polímero de poliuretano formado se presentan en forma líquida.

- 10 El polímero de poliuretano PUP presenta un peso molecular preferentemente de más de 500 g/mol, en especial entre 1000 y 50 000 g/mol, preferentemente entre 2000 y 30 000 g/mol.

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

- 15 En una forma de ejecución, el polímero de poliuretano PUP es un polímero de poliuretano PUP1 sólido a temperatura ambiente. Un polímero de poliuretano PUP1 sólido a temperatura ambiente es obtenible ventajosamente partiendo de polieterpolioles, poliesterpolioles, polioles de policarbonato. En especial son apropiados di- y trioles de poliéster y policarbonato líquidos a temperatura ambiente, amorfos, parcialmente cristalinos y cristalinos, en especial poliesterdioles y dioles de policarbonato, siendo sólidos poco por debajo de temperatura ambiente los di- y trioles de poliéster y policarbonato líquidos a temperatura ambiente, a modo de ejemplo a temperaturas entre 0°C y 25°C, y preferentemente en combinación con al menos un polioliol amorfo, parcialmente cristalino o cristalino.
- 20

Los di- y trioles de poliéster y policarbonato presentan ventajosamente un peso molecular de 500 a 5 000 g/mol.

- 25 Un polímero de poliuretano PUP1 sólido a temperatura ambiente puede ser cristalino, parcialmente cristalino o amorfo. En este caso, para un polímero de poliuretano PUP1 parcialmente cristalino o amorfo es válido que no sea fluido, o apenas sea fluido a temperatura ambiente, es decir, en especial que presente a 20°C una viscosidad de más de 5 000 Pa.s.

El polímero de poliuretano PUP1 presenta preferentemente un peso molecular medio de 1 000 a 10 000 g/mol, en especial de 2 000 a 5 000 g/mol.

- 30 En otra forma de ejecución, un poliisocianato de la fórmula (VII) apropiado para la reacción con una aldimina de la fórmula (VIII) es un poliisocianato PI en forma de un diisocianato o de un oligómero de bajo peso molecular de un diisocianato o de un derivado de un diisocianato, siendo apropiados como diisocianato los mismos diisocianatos que se citaron ya como apropiados para la obtención de un polímero de poliuretano PUP.

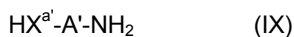
- 35 Como poliisocianato PI son apropiados sobre todo oligómeros o mezclas de oligómeros de diisocianatos, en especial de HDI, IPDI, TDI y MDI. Tipos adquiribles comercialmente son, en especial, biurets de HDI, a modo de ejemplo como Desmodur[®] N 100 y N 3200 (Bayer), Tolonate[®] HDB y HDB-LV (Rhodia) y Duranate[®] 24A-100 (Asahi Kasei); isocianuratos de HDI, a modo de ejemplo como Desmodur[®] N 3300, N 3600 y N 3790 BA (todos de Bayer), Tolonate[®] HDT, HDT-LV y HDT-LV2 (Rhodia), Duranate[®] TPA-100 y THA-100 (Asahi Kasei) y Coronate[®] HX (Nippon Polyurethane); uretdionas HDI, a modo de ejemplo como Desmodur[®] N 3400 (Bayer); iminooxadiazindionas de HDI, a modo de ejemplo como Desmodur[®] XP 2410 (Bayer); alofanatos de HDI, a modo de ejemplo como Desmodur[®] VP LS 2102 (Bayer); isocianuratos de IPDI, a modo de ejemplo en disolución como Desmodur[®] Z 4470 (Bayer) o en forma sólida como Vestanat[®] T1890/100 (Degussa); oligómeros de TDI, a modo de ejemplo como Desmodur[®] IL (Bayer); isocianuratos mixtos a base de TDI / HDI, por ejemplo como Desmodur[®] HL (Bayer).
- 40

Como poliisocianato PI son preferentes los oligómeros de HDI y/o IPDI, en especial los isocianuratos.

- 45 Los poliisocianatos PI citados anteriormente representan habitualmente mezclas de sustancias con diferentes grados de oligomerización y/o estructuras químicas. Éstos presentan preferentemente una funcionalidad de NCO media de 2,1 a 4,0, y contienen en especial grupos isocianurato, iminooxadiazindiona, uretdiona, uretano, biuret, alofanato, carbodiimida, uretonimina u oxadiazintriona.

- 50 Es igualmente posible que un poliisocianato de la fórmula (VII) apropiado para la reacción con una aldimina de la fórmula (VIII) sea una mezcla constituida por al menos un polímero de poliuretano PUP y al menos un poliisocianato PI.

Una aldimina de la fórmula (VIII) apropiada para la reacción con un poliisocianato de la fórmula (VII) presenta solo un hidrógeno activo. Tal adimina de la fórmula (VIII) es obtenible en principio del mismo modo que se describe ya anteriormente para una aldimina de la fórmula (I), con la limitación de que no son apropiadas todas las aminas B1 de la fórmula (III), como se citaron anteriormente. En una forma de ejecución, para la obtención de una aldimina de la fórmula (VIII) son apropiadas aminas C de la fórmula (IX)



representando



10 representando $\text{R}^{\text{6a}'}$

un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de C, que presenta, en caso dado, al menos un grupo carboxilato, nitrilo, nitro, fosfonato, sulfona o sulfonato,

o un sustituyente de la fórmula (X),



15 y A', B' y $\text{R}^{\text{7}'}$ presentan los significados ya citados.

Al menos una amina C de la fórmula (IX) se puede hacer reaccionar con al menos uno de los aldehídos ALD de la fórmula (IV) ya citados anteriormente, del modo ya descrito, para dar aldimas de la fórmula (VIII).

En una forma de ejecución, aminas C de la fórmula (IX) apropiadas son compuestos con uno o dos grupos amino primarios alifáticos y un grupo amino secundario, como ya se mencionaron a modo de aminas B1 apropiadas. En otra forma de ejecución, aminas C de la fórmula (IX) apropiadas son hidroxiaminas alifáticas o mercaptoaminas alifáticas, que portan uno o varios grupos amino primarios, como se mencionaron ya a modo de aminas apropiadas B1.

Como amina C son preferentes N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etandiamina, N-ciclohexil-1,2-etandiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, N-butil-1,3-propandiamina, N-ciclohexil-1,3-propandiamina, 4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, DETA, DPTA, BHMT y diaminas grasas, como N-coco-alquil-1,3-propandiamina, N-oleil-1,3-propandiamina, N-soja-alquil-1,3-propandiamina y N-sebo-alquil-1,3-propandiamina; productos de la adición de tipo Michael de diaminas alifáticas primarias con maleinatos y fumaratos, acrilatos y metacrilatos, amidas de ácido acrílico y metacrílico, preferentemente con diésteres de ácido maleico, en especial maleinato de dimetilo, dietilo, dipropilo y dibutilo, y con acrilatos, en especial acrilato de metilo, transformados en proporción molar 1:1; hidroxil o mercaptoaminas alifáticas, en las que los grupos amino primarios están separados del grupo hidroxilo o mercapto por una cadena de al menos 5 átomos de carbono, o por un anillo, en especial 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol y homólogos superiores de los mismos, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxiethylbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina y oligómeros y polímeros superiores de las mismas, 3-(2-hidroxi-etoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi)-propilamina, así como 3-(6-hidroxi-hexiloxi)-propilamina.

Como amina C son especialmente preferentes N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etandiamina, N-ciclohexil-1,2-etandiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, N-butil-1,3-propandiamina, N-ciclohexil-1,3-propandiamina, 4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, DETA, DPTA, BHMT, diaminas grasas, como N-coco-alquil-1,3-propandiamina, N-oleil-1,3-propandiamina, N-soja-alquil-1,3-propandiamina y N-sebo-alquil-1,3-propandiamina, 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxiethylbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina, 3-(2-hidroxi-etoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi)-propilamina, así como 3-(6-hidroxi-hexiloxi)-propilamina.

En una forma de ejecución de la aldimina de la fórmula (VIII), X' representa $\text{N-R}^{\text{6}'}$. Tales aldimas de la fórmula (VIII) se pueden obtener, en caso dado, por una vía de síntesis ligeramente diferente a la descrita hasta la fecha. Esta vía de síntesis consiste en hacer reaccionar un aldehído ALD de la fórmula (IV) con una amina divalente alifática primaria B2 de la fórmula $\text{H}_2\text{N-A}^{\text{a}}\text{-NH}_2$ - representando A^{a} un resto hidrocarburo divalente, que presenta heteroátomos en caso dado, con 2 a 20 átomos de carbono - en un primer paso para dar un producto intermedio que, además de un grupo aldímico, contiene aún un grupo amino primario. Este producto intermedio se hace reaccionar a continuación en un segundo paso para dar una aldimina de la fórmula (VIII), alquilándose una vez el grupo amino primario con ayuda de un aceptor de Michael. En este caso, esta reacción se efectúa del mismo modo que se describe ya anteriormente para la aldimina de la fórmula (I), siendo apropiadas las mismas aminas B2 y los mismos aceptores de Michael.

La reacción de al menos un poliisocianato de la fórmula (VII) con al menos una aldimina de la fórmula (VIII) para dar al menos un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino, se efectúa bajo condiciones conocidas, como se emplean típicamente para reacciones entre los grupos reactivos implicados en la respectiva reacción, y como se mencionaron ya anteriormente.

5 Si esta reacción de adición se lleva a cabo en proporciones estequiométricas, es decir, con un equivalente molar de hidrógeno activo de la aldimina de la fórmula (VIII) respecto a un equivalente molar de grupos isocianato del poliisocianato de la fórmula (VII) – mediante lo cual se hacen reaccionar completamente sus grupos reactivos – se obtiene como producto de adición un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino, con el índice u igual a cero. Tal compuesto AV1 es una polialdimina.

10 Por el contrario, si esta reacción de adición se lleva a cabo en proporciones subestequiométricas, es decir, con menos de un equivalente molar de hidrógeno activo de la aldimina de la fórmula (VIII) respecto a un equivalente molar de grupos isocianato del poliisocianato de la fórmula (VII) – mediante lo cual se hacen reaccionar solo parcialmente los grupos isocianato – se obtiene como producto de adición un compuesto heterofuncional, es decir, un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino, que presenta al menos un grupo isocianato, además de uno o varios grupos aldimino. El índice u en la fórmula (VI) es mayor que cero en este caso.

15

Los compuestos AV1 de la fórmula (VI) que contienen grupos aldimino son estables al almacenaje bajo condiciones apropiadas, en especial bajo exclusión de humedad.

Otro objeto de la presente invención es una composición que comprende

- 20 a) al menos un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino; y
b) en caso dado al menos un poliisocianato P;

con la condición de que la proporción del número de grupos aldimino respecto al número de grupos isocianato en la composición ascienda a 1 como máximo.

Como compuestos AV1 de la fórmula (VI) que contienen grupos aldimino son apropiados los descritos anteriormente, o bien las formas preferentes de ejecución de los mismos, como se escribieron anteriormente.

25 La composición comprende, además de al menos un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino, en caso dado al menos un poliisocianato P, con la condición de que la proporción del número de grupos aldimino respecto al número de grupos isocianato en la composición ascienda a 1 como máximo.

30 Para el caso de que los compuestos AV1 de la fórmula (VI) que contienen grupos aldimino, contenidos en la composición, presenten en promedio un índice u mayor o igual al índice v, el compuesto AV1 de la fórmula (VI) es autoendurecible por medio de humedad. Es decir, mediante la acción de humedad, tal compuesto AV1 de la fórmula (VI) se puede reticular también por sí mismo para dar un material sintético de poliuretano de peso molecular elevado. La presencia de un poliisocianato P es opcional en este caso.

35 Para el caso de que los compuestos AV1 de la fórmula (VI) que contienen grupos aldimino, contenidos en la composición, presenten en promedio un índice u menor que el índice v, en la composición debe estar presente al menos un poliisocianato P, y precisamente al menos en una cantidad tal que por grupo aldimino presente en la composición esté presente al menos un grupo isocianato, de modo que mediante la acción de humedad se forma un material sintético de poliuretano de peso molecular elevado.

40 En una forma de ejecución, como poliisocianato P es apropiado un polímero de poliuretano PUP que presenta grupos isocianato, como se describió ya anteriormente como poliisocianato de la fórmula (VII) apropiado para la obtención del compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino.

En otra forma de ejecución, como poliisocianato P es apropiado un poliisocianato PI en forma de un diisocianato o de un oligómero de bajo peso molecular de un diisocianato o de un derivado de un diisocianato, como se describió igualmente con anterioridad como poliisocianato de la fórmula (VII) apropiado para la obtención del compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino.

45 Es igualmente posible como poliisocianato P una mezcla constituida por al menos un polímero de poliuretano PUP y al menos un poliisocianato PI.

En el caso del poliisocianato P, presente en caso dado en la composición, se trata preferentemente del mismo poliisocianato que el poliisocianato de la fórmula (VII) que sirve como base para el compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino.

Es preferente una composición que comprende tanto un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino, como también un poliisocianato P, obtenible al hacerse reaccionar al menos un poliisocianato de la fórmula (VII) con al menos una aldimina de la fórmula (VIII) en una proporción tal que, tras la reacción, permanece un contenido residual en poliisocianato de la fórmula (VII) no transformado como poliisocianato P en la composición.

- 5 No obstante, en la obtención de un compuesto AV1 que contiene grupos aldimino también es posible hacer reaccionar completamente el poliisocianato de la fórmula (VII) empleado a tal efecto, y añadir a continuación, en caso dado, un poliisocianato P al compuesto AV1.

10 Composiciones que comprenden al menos un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino, y en caso dado al menos un poliisocianato P, presentan un contenido sorprendentemente reducido en diisocianatos monómeros, en tanto que el poliisocianato de la fórmula (VII) que sirve como base para el compuesto AV1 y el poliisocianato P son un polímero de poliuretano PUP, o bien un poliisocianato PI en forma de un diisocianato oligómero.

15 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la reducción del contenido en diisocianatos monómeros en polímeros de poliuretano que presentan grupos isocianato, o en poliisocianatos oligómeros, o en composiciones que contienen polímeros de poliuretano que presentan grupos isocianato o poliisocianatos oligómeros, al hacerse reaccionar los mismos con al menos una aldimina de la fórmula (I), como se describe anteriormente.

20 En la reacción de poliols con diisocianatos para dar polímeros de poliuretano PUP que presentan grupos isocianato, debido a la distribución estadística de los posibles productos de reacción, en el polímero formado permanece un contenido residual en diisocianatos monómeros no transformados. En la obtención de poliisocianatos oligómeros permanece igualmente un contenido residual en diisocianatos monómeros no transformados en el producto. Estos diisocianatos monómeros, también llamados „monómeros de isocianato“ de manera abreviada, son compuestos volátiles y pueden ser nocivos debido a su acción irritante, alergénica y/o tóxica. Por lo tanto, éstos son indeseables en muchos campos de aplicación. Esto es válido en especial para aplicaciones de pulverización, así como para composiciones a elaborar en caliente, como por ejemplo pegamentos por fusión en caliente.

25 La reacción incompleta de un poliisocianato de la fórmula (VII), que presenta un determinado contenido en diisocianato monómero, con una aldimina de la fórmula (VIII) del modo descrito anteriormente conduce a una composición que presenta un contenido en diisocianatos monómeros sorprendentemente reducido; éste se sitúa claramente por debajo del contenido en poliisocianato de la fórmula (VII) antes de la reacción.

30 El contenido sorprendentemente reducido en diisocianatos monómeros se consigue presumiblemente al reaccionar el hidrógeno activo de la aldimina de la fórmula (VIII) preferentemente con los diisocianatos monómeros presentes en el poliisocianato, en la reacción descrita de al menos un poliisocianato de la fórmula (VII) con al menos una aldimina de la fórmula (VIII) para dar al menos un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino. De este modo se hace reaccionar una gran parte de monómeros de diisocianato presentes originalmente, también si se lleva a cabo la reacción con una estequiometría tal que una fracción de poliisocianato de la fórmula (VII) no reacciona con la aldimina de la fórmula (VIII), sino que permanece como poliisocianato P en la composición. De este modo se puede reducir en gran medida el contenido en diisocianatos monómeros de una composición.

Tal composición presenta preferentemente un contenido en diisocianatos monómeros $\leq 1\%$ en peso, en especial $\leq 0,5\%$ en peso, referido a los componentes de la composición reactivos con humedad.

40 Composiciones que comprenden al menos un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino, y en caso dado al menos un poliisocianato P, se pueden obtener con ayuda de otros productos auxiliares y aditivos. A tal efecto son apropiadas, a modo de ejemplo, las siguientes sustancias:

- plastificantes, a modo de ejemplo carbonatos, como ftalatos, a modo de ejemplo ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo o ftalato de diisodécilo, adipatos, a modo de ejemplo adipato de dioctilo, azelatos y sebacatos, fosfatos y sulfonatos, o polibutenos;
- disolventes;
- cargas inorgánicas y orgánicas, por ejemplo carbonato de calcio molturado o precipitado, que están revestidos, en caso dado, con estearatos, en especial hollines obtenidos industrialmente (a continuación denominados „hollín“), barita (BaSO_4 , también llamado espato pesado), caolínes, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silícicos, en especial ácidos silícicos altamente dispersos de procesos de pirólisis, polvo de PVC o bolas huecas;
- fibras, a modo de ejemplo de polietileno;
- pigmentos, a modo de ejemplo dióxido de titanio u óxidos de hierro;
- catalizadores que aceleran la hidrólisis de aldminas, como por ejemplo ácidos carboxílicos orgánicos, como ácido benzoico, ácido salicílico o ácido 2-nitrobenzoico, anhídridos de ácido carboxílico orgánicos, como

- anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y anhídrido de ácido hexahidrometilftálico, ésteres silícicos de ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecibencenosulfónico, sulfonatos, otros ácidos orgánicos o inorgánicos, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácido citados anteriormente;
- 5 - catalizadores que aceleran la reacción de grupos isocianato, a modo de ejemplo compuestos orgánicos de estaño, como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño y dilaurato de dibutilestaño, compuestos de bismuto, como trioctoato de bismuto y tris(neodecanoato) de bismuto, y compuestos que contienen grupos amino terciarios, como 2,2'-dimorfolinodietiléter y 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano;
- 10 - modificadores de reología, como por ejemplo agentes espesantes, por ejemplo compuestos de urea, ceras de poliamida, bentonitas o ácidos silícicos pirógenos;
- diluyentes reactivos y reticulantes, a modo de ejemplo poliisocianatos monómeros, como MDI, TDI, mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI o PMDI polímero), así como oligómeros de estos poliisocianatos, en especial en forma de isocianuratos, carbodiimidas, uretoniminas, biurets, alofanatos o iminooxadiazindionas, aductos de poliisocianatos monómeros con polioles de cadena corta, así como dihidrazida de ácido adípico y otras dihidrazidas;
- 15 - otros endurecedores latentes con grupos amino protegidos, como por ejemplo cetiminas, oxazolidinas, enaminas u otras aldiminas;
- agentes desecantes, como por ejemplo tamices moleculares, óxido de calcio, isocianatos altamente reactivos, como isocianato de p-tosilo, ortoformiatos, alcoxisilanos, como tetraetoxisilano, organoalcoxisilanos, como viniltrimetoxisilano, y organoalcoxisilanos, que presentan un grupo funcional en posición α respecto al grupo silano;
- 20 - agentes adhesivos, en especial organoalcoxisilanos („silanos“), como por ejemplo epoxisilanos, vinilsilanos, (met)acrilisilanos, isocianatosilanos, carbamatosilanos, alquilsilanos, S-(alquilcarbonil)-mercaptosilanos y aldiminosilanos, así como formas oligómeras de estos silanos;
- 25 - estabilizadores frente a calor, radiación lumínica y UV;
- sustancias ignífugas;
- sustancias tensioactivas, como por ejemplo agentes humectantes, agentes de nivelado, agentes de ventilación o antiespumantes;
- 30 - biocidas, como por ejemplo alguicidas, fungicidas, o sustancias que inhiben el crecimiento fúngico.

Es ventajoso procurar que tales adiciones no reduzcan la estabilidad al almacenaje de la composición. Es decir, que tales aditivos no puedan desencadenar en medida significativa las reacciones que conducen a reticulación durante el almacenaje, como hidrólisis de grupos aldimino o reticulación de grupos isocianato. En especial esto significa que todas estas adiciones no debían contener, o a lo sumo debían contener trazas de agua. Puede ser razonable secar

35 química o físicamente ciertas adiciones antes del mezclado en la composición.

Tales adiciones se pueden añadir a la composición una vez efectuada la obtención del compuesto AV1 de la fórmula (VI). No obstante, éstos pueden estar también presentes ya en la reacción de al menos un poliisocianato de la fórmula (VII) con al menos una aldimina de la fórmula (VIII) para dar al menos un compuesto AV1 de la fórmula (VI).

40 La composición descrita contiene preferentemente al menos un catalizador, además de al menos un compuesto AV1 de la fórmula (VI), y en caso dado al menos un poliisocianato P. El catalizador es en especial uno de los citados ácidos, como ácido benzoico o ácido salicílico, o uno de los citados compuestos metálicos, o una de las citadas aminas terciarias. En el caso de este catalizador se trata en especial de un catalizador que acelera la hidrólisis de grupos aldimino, preferentemente un ácido. También puede ser absolutamente ventajoso mezclar entre sí diversos catalizadores, o bien diversos tipos de catalizador.

45 La composición que comprende al menos un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino, y en caso dado al menos un poliisocianato P se almacena bajo exclusión de humedad. Ésta es estable al almacenaje, es decir, se puede almacenar bajo exclusión de humedad en un envase apropiado o estructura apropiada, como por ejemplo un tonel, un barril con tapa fijada con bridas, un cubo, una bolsa, un cartucho o una botella, durante un intervalo de tiempo de varios meses hasta un año y más, sin que se modifiquen en sus propiedades de aplicación o en sus propiedades tras el endurecimiento en una medida relevante para su empleo. La estabilidad al almacenaje se determina habitualmente a través de la medida de la viscosidad.

50

Los grupos aldimino del compuesto AV1 de la fórmula (VI), y en caso dado otros grupos aldimino presentes, tienen la propiedad de hidrolizarse en contacto con humedad. Los grupos isocianato presentes en la composición reaccionan formalmente con los grupos amino que se liberan en la hidrólisis de grupos aldimino, liberándose el correspondiente aldehído ALD de la fórmula IV. Los grupos isocianato excedentes en proporción con los grupos aldimino reaccionan con agua presente. Como resultado de estas reacciones, la composición se endurece para dar un material sintético de peso molecular elevado; este proceso se denomina también reticulación. En este caso, la reacción de grupos isocianato con los grupos aldimino a hidrolizar no se debe efectuar necesariamente a través de los grupos amino. Naturalmente, también son posibles reacciones con etapas intermedias de hidrólisis de grupos aldimino para dar grupos amino. A modo de ejemplo es concebible que los grupos aldimino que se hidrolizan

60

reaccionen en forma de semiaminales directamente con los grupos isocianato. En el caso de una composición de pegamento por fusión en caliente se indica con ello la reticulación, mediante lo cual la composición ya no se puede fundir. Los aldehídos ALD que se liberan en el endurecimiento presentan un olor más reducido frente a aldehídos empleados habitualmente para la obtención de aldiminas en el estado de la técnica, como por ejemplo isobutiraldehído o pivalaldehído, lo que es una gran ventaja para muchas aplicaciones.

El agua requerida para la reacción de endurecimiento puede proceder del aire (humedad del aire), o bien la composición se puede poner en contacto con un componente que contiene agua, por ejemplo mediante pulverización, o se puede añadir a la composición un componente que contiene agua en la aplicación.

La composición se endurece en el caso de contacto con humedad generalmente sin la formación de burbujas. Se puede influir sobre la velocidad de endurecimiento a través del tipo y de la cantidad de uno o varios catalizadores, presentes en caso dado, a través de la temperatura dominante en el endurecimiento, así como a través de la humedad del aire, o bien la cantidad de agua añadida.

Si la composición se emplea como pegamento para pegados elásticos, ésta presenta preferentemente una consistencia pastosa con propiedades de viscosidad intrínseca. Tal pegamento se aplica por medio de un dispositivo apropiado sobre el sustrato, preferentemente en forma de un gusano, pudiendo presentar éste un área de sección transversal redonda o triangular. Métodos apropiados para la aplicación de pegamento son, a modo de ejemplo, la aplicación desde cartuchos comerciales, que se realiza manualmente o por medio de aire a presión, o desde un tonel o barril con tapa fijada con bridas por medio de una bomba transportadora o una extrusora, en caso dado por medio de un robot de aplicación. Un pegamento con buenas propiedades de aplicación presenta una resistencia elevada y una tracción de hilo corta. Es decir, tras la aplicación permanece en la forma aplicada, no se licúa, y tras el depósito del aparato de aplicación no forma hilos, o forma solo hilos muy cortos, de modo que no se ensucia el sustrato.

La composición se reticula rápidamente con poca agua y sin la formación de burbujas. Para una aplicación, a modo de ejemplo como pegamento, esto significa que una unión por pegado se puede cargar hasta un cierto grado ya en una fase temprana, incluso cuando relativamente poca agua del entorno ha entrado en contacto con la composición. Esto es una gran ventaja en la elaboración industrial, a modo de ejemplo en el montaje de automóviles, ya que los componentes pegados se deben mantener en posición mediante el pegado ya tras un tiempo relativamente corto, y el objeto pegado se puede mover y elaborar adicionalmente de este modo sin otra fijación.

La composición se distingue por excelentes propiedades en estado endurecido. A modo de ejemplo, ésta dispone de una alta extensibilidad y una elevada resistencia a la tracción. Su módulo de elasticidad varía en dependencia de los componentes empleados para la obtención de la composición, como por ejemplo de polioles, poliisocianatos o diaminas, y se puede adaptar a los requisitos de una aplicación determinada, a modo de ejemplo a valores elevados para pegamentos o a valores reducidos para masas de obturación.

La composición se puede emplear para los más diversos fines. A modo de ejemplo, ésta es apropiada como pegamento para el pegado de diversos sustratos, a modo de ejemplo para el pegado de componentes en la obtención de automóviles, vehículos sobre raíles, barcos u otros productos industriales, en especial como pegamento reactivo por fusión en caliente, como masa de obturación de todo tipo, a modo de ejemplo para la hermetización de fugas en construcción, así como a modo de revestimiento o recubrimiento para diversos artículos, o bien sustratos variables. Como revestimientos son preferentes pinturas de protección, sellados y revestimientos de protección, así como, en especial, imprimadores.

En el presente documento se entiende por „imprimador“ una composición apropiada como pintura previa, que contiene, además de sustancias volátiles no reactivas y opcionalmente áridos sólidos, al menos un polímero y/o al menos una sustancia con grupos reactivos, y que es apta para endurecerse en la aplicación sobre un sustrato para dar una película sólida, convenientemente adhesiva, en un grosor de capa típicamente de al menos 5 µm, efectuándose el endurecimiento por sí mismo mediante la evaporación de sustancias volátiles no reactivas, como por ejemplo disolventes o agua, o bien mediante una reacción química, o mediante una combinación de estos factores, y que desarrolla una buena adherencia con una capa aplicada a continuación, a modo de ejemplo un pegamento o una masa de obturación.

Las composiciones descritas son especialmente apropiadas para aplicaciones en las que se requiere un contenido reducido en diisocianatos monómeros. Éstas son especialmente aplicaciones en las que la composición se pulveriza, y aplicaciones en las que la composición se aplica a temperatura elevada, a modo de ejemplo como pegamento por fusión en caliente.

En una forma de ejecución preferente, la composición que comprende al menos un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino, y en caso dado al menos un poliisocianato P, es un pegamento reactivo por fusión en caliente. En este caso, tanto el poliisocianato de la fórmula (VII) empleado para la obtención del compuesto

AV1 de la fórmula (VI), como también el poliisocianato P, presente en caso dado, es un polímero de poliuretano PUP1 sólido a temperatura ambiente, que presenta grupos isocianato, como se describió anteriormente.

Adicionalmente a los productos auxiliares y aditivos ya citados, tal pegamento reactivo por fusión en caliente puede contener, en caso dado, al menos un polímero termoplástico no reactivo, siendo apropiados homo- o copolímeros de monómeros insaturados, en especial del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo o ésteres superiores de los mismos, y (met)acrilato, siendo especialmente apropiados copolímeros de acetato de etilvinilo (EVA), poli- α -olefinas atácticas (APAO), polipropilenos (PP) y polietilenos (PE).

Para el modo de acción de un pegamento reactivo por fusión en caliente es importante que el pegamento sea fundible, es decir, que presente a la temperatura de aplicación una viscosidad suficientemente reducida para ser aplicable, y que en el enfriamiento desarrolle lo más rápidamente posible una resistencia de pegado suficiente, ya antes de que haya concluido la reacción de reticulación con humedad del aire (resistencia inicial). Se ha mostrado que las composiciones descritas, si son obtenidas partiendo de polímeros de poliuretano PUP1, presentan una viscosidad convenientemente manejable a las temperaturas de aplicación habituales para pegamentos por fusión en caliente, en el intervalo de 85°C a 200°C, típicamente 120°C a 160°C, y que desarrollan con suficiente rapidez una buena resistencia de pegado en el enfriamiento.

En la aplicación, el pegamento reactivo por fusión en caliente entra en contacto con humedad, en especial en forma de humedad del aire. Paralelamente al endurecimiento físico a consecuencia de la solidificación en el enfriamiento, también se inicia la reticulación química con humedad, principalmente al hidrolizarse los grupos aldimino presentes mediante humedad, y reaccionar los mismos rápidamente con los grupos isocianato del modo ya descrito. Los grupos isocianato excedentes se reticulan igualmente con humedad de modo conocido.

El pegamento por fusión en caliente descrito presenta en especial un contenido reducido en diisocianatos monómeros.

El pegamento por fusión en caliente descrito muestra en la reticulación con humedad una tendencia fuertemente reducida a la formación de burbujas, ya que, en la reticulación, debido a la presencia de grupos aldimino – según estequiometría – se forma poco, o no se forma dióxido de carbono en absoluto.

El grosor de la capa de pegamento (grosor de pegado) en un pegado por medio de pegamento por fusión en caliente asciende típicamente a 10 micrómetros. El grosor de pegado se sitúa en especial entre 10 micrómetros y 20 milímetros, sobre todo entre 80 micrómetros y 500 micrómetros. No obstante, debido a la lenta difusión de agua, la reticulación en capas gruesas es habitualmente muy lenta.

El pegamento por fusión en caliente descrito se emplea en especial en un proceso de fabricación.

En otra forma de ejecución preferente, la composición que comprende al menos un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino, y en caso dado al menos un poliisocianato P, un revestimiento, es apropiada, a modo de ejemplo, como pintura, esmalte o imprimador.

En este caso, el poliisocianato de la fórmula (VII) empleado para la obtención del compuesto AV1 de la fórmula (VI), o el poliisocianato P presente en caso dado, es un poliisocianato PI, como se describió anteriormente, o una mezcla constituida por al menos un polímero de poliuretano PUP y al menos un poliisocianato PI.

Como producto auxiliar y aditivo, tal revestimiento contiene ventajosamente al menos un disolvente. Son disolventes apropiados, a modo de ejemplo, cetonas, como acetona, metilacetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona y óxido de mesitilo, así como cetonas cíclicas, como ciclohexanona y metilciclohexanona; ésteres, como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de terc-butilo, formiatos, propionatos o malonatos; éteres, como éteres de cetona, éteres de éster, y dialquileteres, como diisopropiléter, dietiléter, dibutiléter, metil-terc-butiléter, dietilenglicoldietiléter, así como etilenglicoldietiléter, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, como tolueno, xileno, heptano, octano, y fracciones de petróleo, como nafta, White Spirit, éter de petróleo o bencina; hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno; así como lactamas N-alquiladas, como por ejemplo N-metilpirrolidona, N-ciclohexilpirrolidona o N-dodecilpirrolidona.

Además de los ya mencionados productos auxiliares y aditivos, además son apropiados como componente del revestimiento descrito triisocianatos, como tris-(4-isocianatofenil)-metano y tris-(4-isocianatofenil)-tiofosfato; titanatos, preferentemente aquellos que presentan al menos un sustituyente unido al átomo de titanio a través de un enlace oxígeno-titanio, en especial un grupo alcoxi, grupo sulfonato, grupo carboxilato, grupo dialquilfosfato, grupo dialquilpirofosfato, o un grupo acetilacetato, pudiendo ser mezclados entre sí todos éstos simultánea o sucesivamente en el caso de varios sustituyentes. Son ejemplos de titanatos apropiados los tipos adquiribles de Kenrich Petrochemicals bajo los nombres comerciales Ken-React[®] KR TTS, KR 7, KR 9S, KR 12, KR 26S, KR 33DS, KR 38S, KR 39DS, KR44, KR 134S, KR 138S, KR 158FS, KR212, KR 238S, KR 262ES, KR 138D, KR 158D,

5 KR238T, KR 238M, KR238A, KR238J, KR262A, LICA 38J, KR 55, LICA 01, LICA 09, LICA 12, LICA 38, LICA 44, LICA 97, LICA 99, KR OPPR y KR OPP2, así como los tipos adquiribles de DuPont bajo los nombres comerciales Tyzor[®] ET, TPT, NPT, BTM, AA, AA-75, AA-95, AA-105, TE, ETAM y OGT; silanos, en especial aminosilanos, como por ejemplo 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, bis-[3-(trimetoxisilil)-propil]-amina, 3-aminopropil-dimetoximetilsilano, 3-amino-2-metilpropil-trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-dimetoximetilsilano, 4-aminobutil-trimetoxisilano, 4-aminobutil-dimetoximetilsilano, 4-amino-3-metilbutil-trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-dimetoximetilsilano, [3-(2-aminoetilamino)-propil]trimetoxisilano (= 4,7,10-triazadecil-trimetoxisilano), 2-aminoetil-trimetoxisilano, 2-aminoetil-dimetoximetilsilano, aminometil-trimetoxisilano, aminometil-dimetoximetilsilano, aminometilmetoxidimetilsilano, 7-amino-4-oxaheptildimetoximetilsilano, N-(metil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano; tris-[3-(trimetoxisilil)-propil]-amina, 1,3,5-tris[3-(trimetoxisilil)propil]-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion-urea (=tris(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato), y así como los correspondientes análogos, en los cuales el grupo metoxi está substituido por un grupo etoxi o isopropoxi; mercaptosilanos, como por ejemplo 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o 3-mercaptopropiltriethoxisilano; epoxisilanos, como por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano; ureidoalquilsilanos, así como aductos de amino- y/o mercaptosilanos con epóxidos o epoxisilanos, a modo de ejemplo con 3-glicidiloxipropilsilanos.

El revestimiento descrito contiene ventajosamente al menos un agente adhesivo en forma de los titanatos o silanos ya mencionados.

El revestimiento descrito contiene al menos uno de los catalizadores ya mencionados.

20 El revestimiento descrito se aplica habitualmente sobre el sustrato por medio de pincel, fieltro, paño, esponja o una pistola de pulverización. Esta aplicación se puede efectuar manual o automáticamente, en especial por medio de robots.

25 El revestimiento descrito reacciona en el caso de contacto con agua, a modo de ejemplo en forma de humedad del aire, del modo ya descrito, reaccionando igualmente con agua otros componentes reactivos con agua, como por ejemplo compuestos que contienen grupos titanato o silano. Además, una vez efectuada la aplicación del revestimiento, los disolventes volátiles, contenidos en el mismo en caso dado, comienzan a evaporarse. Por consiguiente, sobre el sustrato se forma una película sólida, convenientemente adhesiva. Su grosor de capa se sitúa de modo ventajoso en aproximadamente 5-100 µm, en especial 10-50 µm.

30 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para el pegado de un sustrato S1 con un sustrato S2, que comprende los pasos

- i) aplicación de una de las composiciones descritas anteriormente sobre un sustrato S1;
- ii) puesta en contacto de la composición aplicada con un sustrato S2 dentro del período de bote abierto de la composición;

o

- 35 i') aplicación de una de las composiciones descritas anteriormente sobre un sustrato S1 y sobre un sustrato S2;
- ii') puesta en contacto de la composición aplicada entre sí dentro del período de bote abierto de la composición;

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

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

- i'') aplicación de una composición descrita anteriormente entre un sustrato S1 y un sustrato S2, de modo que la composición está en contacto con el sustrato S1 y el sustrato S2;

estando constituido el sustrato S2 por el mismo o diferente material que el sustrato S1. Habitualmente se introduce a presión la masa de obturación en una denominada fuga.

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

- i''') aplicación de una composición descrita anteriormente sobre un sustrato S1 dentro del período de bote

abierto de la composición.

En estos tres procedimientos, son substratos S1 y/o S2 apropiados, a modo de ejemplo, substratos inorgánicos, como vidrio, cerámica de vidrio, hormigón, mortero, piedra para asar, ladrillo, yeso y piedras naturales, como granito o mármol; metales o aleaciones, como aluminio, acero, metales no ferrosos, metales galvanizados; substratos orgánicos, como cuero, tela, papel, madera, materiales de madera unidos con resina, materiales compuestos de resina-material textil, materiales sintéticos, como PVC, policarbonatos, PMMA, poliésteres, resinas epoxídicas, poliuretanos (PUR); substratos revestidos, como metales revestidos de polvo o aleaciones; así como pinturas y esmaltes, en especial esmaltes para automóvil.

Como materiales sintéticos son apropiados en especial cloruro de polivinilo (PVC), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), SMC (Sheet Moulding Composites), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, PMMA, poliéster, resinas epoxídicas, poliuretanos (PUR), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), en especial polietileno (PE) o polipropileno (PP) tratado superficialmente por medio de plasma, corona o llama, copolímeros de etileno/propileno (EPM) y terpolímeros de etileno/propileno-dieno (EPDM).

Los substratos se pueden tratar previamente antes de la aplicación de la composición en caso necesario. Tales tratamientos previos comprenden en especial procedimientos de limpieza física y/o química, a modo de ejemplo amolado, chorreo de arena, cepillado o similares, o tratamientos con limpiadores o disolventes, o la aplicación de un agente adhesivo, una disolución de agente adhesivo o un imprimador.

La aplicación de la composición se puede efectuar en un amplio espectro de temperaturas. A modo de ejemplo, la composición se puede aplicar a temperatura ambiente, como es típico para un pegamento elástico o una masa de obturación. No obstante, la composición se puede aplicar también a menores temperaturas, como también a temperaturas más elevadas. Esto último es ventajoso en especial si la composición contiene componentes altamente viscosos o fundibles, como están presentes típicamente en pegamentos por fusión, a modo de ejemplo pegamentos por fusión templada (Warm-Melt), o pegamentos por fusión en caliente (Hot-Melt). Las temperaturas de aplicación se sitúan para fusiones templadas, a modo de ejemplo, en el intervalo de 40 a 80°C, en fusiones en caliente en el intervalo de 85 a 200°C.

Por consiguiente, en el caso de una fusión templada, la composición antes de la aplicación se calienta a una temperatura de 40°C a 85°C, en especial de 60°C a 80°C, y se aplica en especial a esta temperatura en el paso i) o i') o i'') o i''') del procedimiento descrito anteriormente. En el caso de una fusión en caliente, la composición se calienta a una temperatura de 85°C a 200°C, en especial de 100°C a 180°C, preferentemente de 120°C a 160°C antes de la aplicación, y se aplica en especial a esta temperatura en el paso i) o i') o i'') o i''') del procedimiento descrito anteriormente.

Al paso iii) sigue típicamente un paso iv) de reticulación química de la composición con humedad. El especialista entiende que la reacción de reticulación puede comenzar ya durante el pegado en dependencia de factores como la composición empleada, el substrato, la temperatura, la humedad ambiental y la geometría de pegado. No obstante, la parte principal de la reticulación tiene lugar generalmente tras el pegado.

A partir de estos procedimientos descritos para pegado, hermetización, o bien revestimiento, se produce un artículo.

Este artículo es especialmente un edificio, en especial un edificio de construcción alta o construcción baja, o un artículo industrial o un artículo de consumo, en especial una ventana, una máquina doméstica, o un medio de transporte, en especial un vehículo terrestre o acuático, preferentemente un automóvil, un bus, un camión, un tren o un barco, o una parte adosada de un medio de transporte, o un artículo de la industria de mueble, textil o envasado.

Ejemplos

Descripción de los métodos de medida

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

Se midieron espectros de $^1\text{H-NMR}$ en un espectrómetro de tipo Bruker DPX-300 a 300,13 MHz; los desplazamientos químicos δ se indican en ppm respecto a tetrametilsilano (TMS), se indican constantes de acoplamiento J en Hz. No se diferenciaron muestras de acoplamiento efectivo y pseudo-acoplamiento.

Se midió la viscosidad a la temperatura indicada en un viscosímetro de cono-placa termostaticado Physica UM (diámetro de bola 20 mm, ángulo de bola 1° , distancia de vértice de cono-placa 0,1 mm, velocidad de cizallamiento

10 a 1000 s⁻¹).

Se determinó el contenido en amina de las dialdiminas obtenidas, es decir, el contenido en grupos amino protegidos en forma de grupos aldimino, mediante titrimetría (con HClO₄ 0,1 N en ácido acético glacial, frente a violeta cristal), y se indica siempre en mmol N/g.

- 5 Se determinó el contenido en diisocianatos monómeros por medio de HPLC (detección a través de matriz de fotodiodos; acetato sódico 0,04 M/acetronitrilo como fases móviles), y se indica en % en peso, referido a la composición total.

- 10 Se determinaron la resistencia a la tracción, el alargamiento de rotura y el módulo E en ajuste a DIN 53504, en halteras con un grosor de 1 mm y una longitud de 75 mm (longitud de alma 30 mm, anchura de alma 4 mm). Para la obtención de las halteras se elaboró una película de pegamento de 1 mm de grosor (temperatura de aplicación de pegamento 130°C), a partir de la cual se punzonaron las halteras, y a continuación se almacenaron durante el tiempo indicado a 23°C y un 50 % de humedad relativa del aire.

a) Obtención de aldiminas de la fórmula (I)

Ejemplo 1: aldimina A-1

- 15 En un matraz esférico se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 16,74 g de 3-acetoxi-2,2-dimetil-propanal. Bajo agitación intensiva se añadieron lentamente desde un embudo de goteo 12,00 g 2-(2-aminoetoxi)-etanol (Diglycolamine[®] Agent; Huntsman), calentándose la mezcla. Después se eliminaron los componentes volátiles en vacío (10 mbar, 100 °C). Rendimiento: 26,5 g de un líquido incoloro, claro, con un contenido en amina de 4,25 mmol N/g y una viscosidad de 10 mPa·s a 20 °C.

- 20 IR: 3415br (O-H), 2962, 2928, 2914, 2902, 2888sh, 2866, 2849sh, 2722br, 1736 (C=O), 1666 (C=N), 1470, 1458sh, 1439sh, 1395, 1374, 1234, 1126, 1038, 1009, 988, 931, 894, 847, 814, 793sh.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 7.59 (*t*, 1 H, *J* ≈ 1.3, CH=N), 4.03 (*s*, 2 H, CH₂O), 3.71 (*m*, 4 H, HOCH₂CH₂OCH₂CH₂N), 3.58 (*m*, 4 H, HOCH₂CH₂OCH₂CH₂N), 3.06 (*s*, 1 H, OH), 2.06 (*s*, 3 H, CH₃CO), 1.11 (*s*, 6 H, C(CH₃)₂).

Ejemplo 2: aldimina A-2

- 25 En un matraz esférico se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 14,39 g de 3-acetoxi-2,2-dimetil-propanal. Bajo agitación intensiva se añadieron en porciones 10,00 g de 5-Amino-1-pentanol sólido, disolviéndose éste último, y calentándose la mezcla. Después se eliminaron en vacío los componentes volátiles (10 mbar, 100 °C). Rendimiento: 22,4 g de un líquido incoloro, claro, con un contenido en amina de 4,28 mmol N/g y una viscosidad de 50 mPa·s a 20 °C.

- 30 IR: 3380br (O-H), 2932, 2860, 2723br, 1738 (C=O), 1666 (C=N), 1470, 1458, 1437sh, 1395, 1374, 1238, 1069sh, 1038, 1012sh, 988, 928, 891, 846, 775,734.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 7.52 (*t*, 1 H, *J* ≈ 1.2, CH=N), 4.02 (*s*, 2 H, CH₂O), 3.63 (*t*, 2 H, *J* ≈ 6.5, HOCH₂CH₂CH₂), 3.39 (*t*×*d*, 2 H, *J* ≈ 6.9 / 1.2, CH=NCH₂CH₂), 2.11 (*s*, 1 H, OH), 2.05 (*s*, 3 H, CH₃CO), 1.60 (*m*, 4 H, HOCH₂CH₂CH₂ und CH=NCH₂CH₂), 1.36 (*m*, 2 H, HOCH₂CH₂CH₂), 1.11 (*s*, 6 H, C(CH₃)₂).

- 35 Ejemplo 3: aldimina A-3

- 40 En un matraz esférico se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 15,94 g de 3-acetoxi-2,2-dimetil-propanal. Bajo agitación intensiva se añadieron con pipeta en porciones 12,00 g de bis-hexamethylentriamina (BHMT-HP; Invista) licuada a 60°C, calentándose la mezcla. Después se eliminaron en vacío los componentes volátiles (10 mbar, 100 °C). Rendimiento: 26,1 g de un líquido incoloro, claro, con un contenido en amina de 6,24 mmol N/g y una viscosidad de 60 mPa·s a 20 °C.

IR: 3313 (N-H), 2963sh, 2928, 2852, 2826, 1738 (C=O), 1668 (C=N), 1468, 1437sh, 1394, 1374, 1339sh, 1234, 1128, 1038, 1011sh, 986, 928, 844,730,668.

- 45 ¹H-NMR (CDCl₃, 300 K): δ 7.51 (*t*, 2 H, *J* ≈ 1.2, CH=N), 4.02 (*s*, 4 H, CH₂O), 3.36 (*t*×*d*, 4 H, *J* ≈ 6.9 / 1.2, CH=NCH₂CH₂), 2.58 (*t*, 4 H, *J* ≈ 7.2, NHCH₂CH₂CH₂), 2.04 (*s*, 6 H, CH₃CO), 1.63-1.43 (*m*, 9 H, CH=NCH₂CH₂CH₂ und NHCH₂CH₂CH₂), 1.30 (*m*, 8 H, CH=NCH₂CH₂CH₂ und NHCH₂CH₂CH₂), 1.10 (*s*, 12 H, C(CH₃)₂).

b) Obtención de polímeros de poliuretano

Polímero de poliuretano PUP-1

- 5 Se hicieron reaccionar 780 g de polioli Dynacoll® 7360 (Degussa; poliesterdiol cristalino, índice de OH 32 mg de KOH/g, índice de ácido aproximadamente 2 mg de KOH/g) y 120 g de diisocianato de 4,4'-metilen-difenilo (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) según procedimiento conocido a 80°C para dar un polímero de poliuretano terminado en NCO. El producto de reacción sólido a temperatura ambiente tenía un contenido en grupos isocianato libres, determinado mediante titrimetría, de un 1,97 % en peso.

Polímero de poliuretano PUP-2

- 10 Se hicieron reaccionar 435 g de polioli Dynacoll® 7360 (Degussa; poliesterdiol cristalino, índice de OH 32 mg de KOH/g, índice de ácido aproximadamente 2 mg de KOH/g) y 65 g de diisocianato de isoforona (IPDI; Vestanat® IPDI, Degussa) según procedimiento conocido a 80°C para dar un polímero de poliuretano terminado en NCO. El producto de reacción sólido a temperatura ambiente tenía un contenido en grupos isocianato libres, determinado mediante titrimetría, de un 2,25 % en peso.

c) Obtención de pegamentos por fusión en caliente

Ejemplos 4 a 6 y ejemplo comparativo 7

- 15 Para cada ejemplo se calentaron a 100°C los respectivos componentes según la tabla 1, y se pesaron bajo atmósfera de nitrógeno en las partes en peso indicadas en un vaso de polipropileno con tapón roscado, y se mezclaron por medio de un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 1 min. a 3000 rpm). La mezcla muy fluida obtenida de este modo se envasó inmediatamente después en un tubo de aluminio esmaltado interiormente, se cerró herméticamente el mismo, y se almacenó durante 1 h a 100°C.

Ejemplo	4	5	6	7 (comp.)
Polímero de PUR PUP-1	50,0	50,0	50,0	50,0
Aldimina	A-1, 2,49	A-2, 2,47	A-3, 3,38	-

20

Tabla 1: composición de los pegamentos por fusión en caliente de los ejemplos 4 a 6 y del ejemplo comparativo 7

En los ejemplos 4 a 6, la proporción entre los grupos isocianato del polímero de poliuretano PUP-1 y la suma de grupos reactivos frente a grupos isocianato (grupos hidroxilo, grupos amino secundarios y grupos aldímico) de las aldíminas asciende a 1,0/0,9.

- 25 Los pegamentos por fusión en caliente de los ejemplos 4 a 6 y del ejemplo comparativo 7 obtenidos de este modo se analizaron respecto a viscosidad y contenido en diisocianato de 4,4'-metilendifenilo monómero (4,4'-MDI). Se midieron la resistencia a la tracción, el alargamiento de rotura y el módulo E en la película de pegamento almacenada durante 7 días. Los resultados se presentan en la tabla 2.

Ejemplo	4	5	6	7 (comp.)
Contenido en 4,4'-MDI monómero [(% en peso)]	0,21	0,34	0,43	1,59
Viscosidad a 130 °C [Pa·s]	6,2	6,4	9,0	7,0
Resistencia a la tracción [MPa]	18,1	21,1	26,0	18,7

Ejemplo	4	5	6	7 (comp.)
Alargamiento de rotura [%]	730	650	360	510
Módulo E a 0,5-5,0% [MPa]	195	235	220	315

Tabla 2: propiedades de los pegamentos por fusión en caliente de los ejemplos 4 a 6 y del ejemplo comparativo 7

Ejemplo 8 y ejemplo comparativo 9

- 5 Para cada ejemplo se calentaron a 100°C los respectivos componentes según la tabla 3, y se pesaron bajo atmósfera de nitrógeno en las partes en peso indicadas en un vaso de polipropileno con tapón roscado, y se mezclaron por medio de un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 1 min. a 3000 rpm). La mezcla muy fluida obtenida de este modo se envasó inmediatamente después en un tubo de aluminio esmaltado interiormente, se cerró herméticamente el mismo, y se almacenó durante 1 h a 100°C.

Ejemplo	8	9 (comparativo)
Polímero de PUR PUP-1	50,0	50,0
Aldimina A-1	2,84	-

- 10 Tabla 3: composición de los pegamentos por fusión en caliente del ejemplo 8 y del ejemplo comparativo 9

En el ejemplo 8, la proporción entre los grupos isocianato del polímero de poliuretano PUP-2 y la suma de grupos hidroxilo y grupos aldímico de la aldimina A-1 asciende a 1,0/0,9.

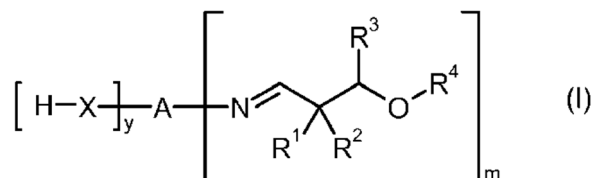
- 15 Los pegamentos por fusión en caliente del ejemplo 8 y del ejemplo comparativo 9 obtenidos de este modo se analizaron respecto a viscosidad y contenido en diisocianato de isoforona monómero (IPDI; suma de isómeros cis y trans). Se midieron la resistencia a la tracción, el alargamiento de rotura y el módulo E en la película de pegamento almacenada durante 3 semanas. Los resultados se presentan en la tabla 4.

Ejemplo	8	9 (comparativo)
Contenido en IPDI monómero [(% en peso)]	0,21	2,32
Viscosidad a 130 °C [Pa·s]	2,4	2,1
Resistencia a la tracción [MPa]	17,7	18,2
Alargamiento de rotura [%]	800	9
Módulo E a 0,5-5,0% [MPa]	200	305

Tabla 4: propiedades de los pegamentos por fusión en caliente del ejemplo 8 y del ejemplo comparativo 9.

REIVINDICACIONES

1.- Aldimina de la fórmula (I)



representando

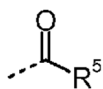
5 R¹ y R²

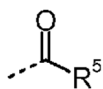
independientemente entre sí, en cada caso, un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono,

o conjuntamente un resto hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de carbono, que es parte de un anillo carbocíclico, en caso dado sustituido, con 5 a 8, preferentemente 6 átomos de carbono;

10 R³ un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilalquilo, en especial con 1 a 12 átomos de carbono;

R⁴ un resto hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, átomos de oxígeno de éter,



o bien un resto , representando R⁵ un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo con 1 a 5 átomos de carbono;

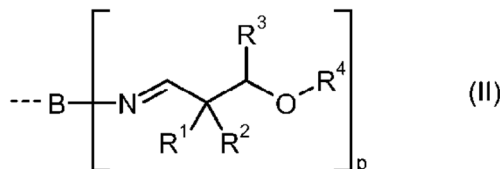
15 A un resto hidrocarburo (m+y)-valente, que presenta heteroátomos en caso dado, con 2 a 20 átomos de carbono, o, si y representa 1 y X representa N-R⁷, junto con R⁷ un resto hidrocarburo (m+2)-valente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria;

X O o S, o N-R⁶ o N-R⁷,

20 representando R⁶

un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, al menos un grupo carboxilato, nitrilo, nitro, fosfonato, sulfona o sulfonato,

o un sustituyente de la fórmula (II),



25 representando

p 0 o un número entero de 1 a 10 000, y

B un resto hidrocarburo (p+1)-valente, que contiene, en caso dado, heteroátomos, en especial en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria, y en caso dado hidrógeno activo en forma de grupos hidroxilo, grupos amino secundarios o grupos mercapto, y

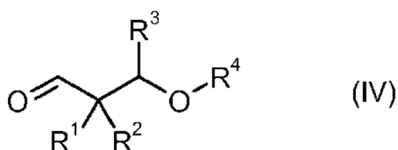
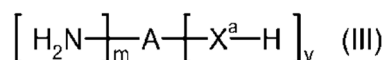
30 R⁷ junto con A un resto hidrocarburo (m+2)-valente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene, en caso

dado, al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno de éter, o nitrógeno de amina terciaria; y

m 1 o 2 o 3 o 4, y

y 1 o 2 o 3 o 4.

- 5 2.- Aldimina según la reivindicación 1, caracterizada por que se obtiene a partir de la reacción de al menos una amina B1 de la fórmula (III) con al menos un aldehído ALD de la fórmula (IV)



representando

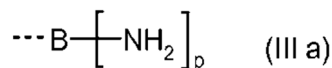
- 10 X^a O o S, o N-R^{6a} o N-R⁷,

representando R^{6a}

un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, al menos un grupo carboxilato, nitrilo, nitro, fosfonato, sulfona o sulfonato,

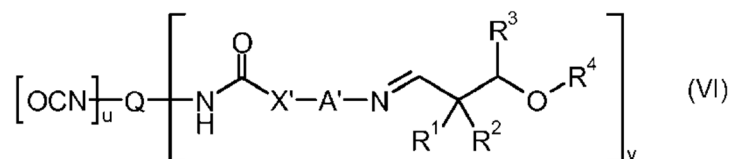
o un sustituyente de la fórmula (IIIa),

15



3.- Compuesto AV que contiene grupos amino, caracterizado por que se obtiene mediante la reacción de una aldimina de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 2 con un compuesto D, que porta más de un grupo reactivo, que puede entrar en reacciones de adición con un grupo HX.

- 20 4.- Compuesto que contiene grupos aldimino según la reivindicación 3, caracterizado por que éste es un compuesto AV1 de la fórmula (VI) que contiene grupos aldimino



representando

u 0 o 1 o 2 o 3 o 4 o 5,

v 1 o 2 o 3 o 4 o 5 o 6,

- 25 con la condición de que (u+v) represente 2 o 3 o 4 o 5 o 6;

Q el resto de un poliisocianato que presenta (u+v) grupos isocianato tras eliminación de todos los grupos isocianato;

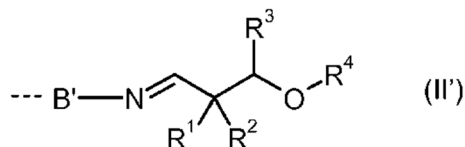
A' un resto hidrocarburo divalente, que presenta heteroátomos en caso dado, con 2 a 20 átomos de carbono,

o junto con R⁷ un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina; y

X' O o S o N-R⁶ o N-R⁷,

representando R⁶

un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, que presenta, en caso dado, al menos un grupo carboxilato, nitrilo, nitro, fosfonato, sulfona o sulfonato, o un sustituyente de la fórmula (II'),



5

representando B' un resto hidrocarburo divalente, que presenta heteroátomos en caso dado, con 2 a 20 átomos de carbono, y

R⁷ junto con A' un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciario.

10 5.- Compuesto AV1 que contiene grupos aldimino según la reivindicación 4, caracterizado por que Q representa un polímero de poliuretano PUP que presenta (u+v) grupos isocianato terminales tras eliminación de todos los grupos isocianato, que es obtenible en especial a partir de la reacción de al menos un poliol con al menos un poliisocianato, preferentemente a partir de al menos un diol y al menos un diisocianato.

15 6.- Compuesto AV1 que contiene grupos aldimino según la reivindicación 4, caracterizado por que Q representa un poliisocianato PI que presenta (u+v) grupos isocianato terminales en forma de un diisocianato alifático, cicloalifático o aromático, o de un oligómero de bajo peso molecular de estos diisocianatos, o de un derivado de estos diisocianatos, tras eliminación de todos los grupos isocianato.

7.- Composición que contiene una aldimina según una de las reivindicaciones 1 a 2 o un compuesto que contiene grupos aldimino según una de las reivindicaciones 3 a 6.

20 8.- Composición según la reivindicación 7, caracterizada por que la composición contiene

- a) al menos un compuesto AV1 que contiene grupos aldimino según la reivindicación 4 a 6, y
- b) en caso dado al menos un poliisocianato P,

con la condición de que la proporción del número de grupos aldimino respecto al número de grupos isocianato en la composición asciende como máximo a 1.

25 9.- Composición según la reivindicación 8, caracterizada por que la composición presenta un contenido en diisocianatos monómeros de ≤ 1 % en peso, en especial de ≤ 0,5 % en peso, referido a los componentes reactivos con humedad de la composición.

10.- Composición endurecida, que se obtiene mediante la reacción de una composición según una de las reivindicaciones 7 a 9 con agua, en especial en forma de humedad del aire.

30 11.- Empleo de una composición según una de las reivindicaciones 7 a 9 como pegamento, masa de obturación, masa de relleno o revestimiento.

12.- Procedimiento para el pegado de un sustrato S1 con un sustrato S2, que comprende los pasos

- i) aplicación de una composición según una de las reivindicaciones 7 a 9 sobre un sustrato S1;
- ii) puesta en contacto de la composición aplicada con un sustrato S2 dentro del período de bote abierto de la composición;

35

o

- i') aplicación de una composición según una de las reivindicaciones 7 a 9 sobre un sustrato S1 y sobre un sustrato S2;

ii') puesta en contacto de la composición aplicada entre sí dentro del período de bote abierto de la composición;

estando constituido el substrato S2 por el mismo o diferente material que el substrato S1.

13.- Procedimiento para la hermetización, que comprende el paso

5 i'') aplicación de una composición según una de las reivindicaciones 7 a 9 entre un substrato S1 y un substrato S2, de modo que la composición está en contacto con el substrato S1 y el substrato S2;

estando constituido el substrato S2 por el mismo o diferente material que el substrato S1.

14.- Procedimiento para el revestimiento de un substrato S1, que comprende el paso

10 i''') aplicación de una composición según una de las reivindicaciones 7 a 9 sobre un substrato S1 dentro del período de bote abierto de la composición.

15.- Artículo que se hermetizó o revistió conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14.

16.- Procedimiento para la reducción del contenido en diisocianatos monómeros en polímeros de poliuretano que presentan grupos isocianato o en poliisocianatos oligómeros, o en composiciones que contienen polímeros de poliuretano que presentan grupos isocianato o poliisocianatos oligómeros, en el que se hacen reaccionar los mismos con al menos una aldimina de la fórmula (I) según la reivindicación 1 o 2.

15