

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 224**

51 Int. Cl.:
C07C 251/08 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C09J 175/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08803398 .0**
96 Fecha de presentación: **29.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2200973**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **ALDIMINAS QUE CONTIENEN GRUPOS HIDROXILO Y COMPOSICIONES QUE CONTIENEN ALDIMINA.**

30 Prioridad:
31.08.2007 EP 07115440

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

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

72 Inventor/es:
BURCKHARDT, Urs

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

ES 2 369 224 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 que contienen grupos hidroxilo y composiciones que contienen aldimina.

Área técnica

La invención se refiere al área de las aldiminas.

5 Estado de la técnica

10 Las aldiminas son productos de condensación de aminas primarias y aldehídos y representan una clase de sustancias conocida desde hace tiempo. En caso de contacto con agua, las aldiminas se hidrolizan en las correspondientes aminas y aldehídos. En virtud de esta propiedad única, se pueden usar como forma protegida de aminas, o bien, de aldehídos. De esta manera, se usan aldiminas por ejemplo en la química de los poliuretanos, donde sirven como reticulantes activables por humedad, las llamadas "aminas bloqueadas", como endurecedores para composiciones que presentan grupos isocianato de uno o dos componentes.

15 El uso de aldiminas como endurecedores en composiciones que presentan grupos isocianato presenta algunas ventajas. Por un lado, las aldiminas presentan respecto de los grupos isocianato una reactividad moderada bien controlable, mientras que las correspondientes aminas libres reaccionan demasiado rápido y no se pueden usar en general como endurecedores. Por otro lado, la presencia de las aldiminas evita la reacción directa que genera dióxido de carbono (CO₂) de los grupos isocianato con humedad y así reprime la producción de burbujas de gas no deseadas en la composición.

20 El uso de aldiminas como endurecedores en composiciones que presentan grupos isocianato también puede ocasionar problemas, en especial debido al hecho de que, al endurecer tales composiciones, liberan aldehído, que no se pueden introducir en el polímero existente. En función del aldehído utilizado, las composiciones pueden presentar un olor muy fuerte, que no es tolerable para muchas aplicaciones. Además, los aldehídos pueden salir de la composición por efectos de migración o pueden reducir su resistencia mecánica o consistencia.

25 El documento WO 2004/013088 A¹ describe polialdiminas sin olor que se producen de las poliaminas primarias y aldehídos sin olor. El documento WO 2007/036571 A¹ describe aldiminas sin olor que contienen al menos un grupo hidroxilo, mercapto o amino secundarios, que también se pueden obtener a partir de aldehídos sin olor. Los aldehídos liberados de estas aldiminas quedan ampliamente en la composición endurecida debido a su escasa volatilidad y pueden tener allí una acción plastificante y/o reductora de la solidez. El peso molecular relativamente alto de estos aldehídos lleva también a que las aldiminas se deban usar en una cantidad relativamente mayor, lo cual puede encarecer su utilización.

30 Representación de la invención

Es objeto de la presente invención poner a disposición nuevas aldiminas, las cuales se pueden usar como endurecedores en composiciones endurecibles, en especial en composiciones que presentan grupos isocianato con ventajosas propiedades, en donde los aldehídos liberados se pueden introducir con el endurecimiento de las composiciones en el polímero generado.

35 Sorprendentemente, se halló que las aldiminas solucionan este objeto de acuerdo con la reivindicación 1. En este caso, se trata de compuestos térmicamente estables, mayormente líquidos a temperatura ambiente, que casi no presentan olor y se pueden preparar a partir de sustancias básicas bien asequibles en un procedimiento simple. Presentan grupos amino terciarios de alcalinidad relativamente baja y pueden actuar catalíticamente en sistemas de reacción química. Además, llevan grupos hidroxilo que están a disposición para más reacciones, por ejemplo, con grupos isocianato.

40 Estas aldiminas son apropiadas, por ejemplo, como endurecedores para composiciones endurecibles, que contienen, respecto de aminas, grupos reactivos como grupos epoxi, grupos anhídrido y en especial grupos isocianato. En composiciones que presentan grupos isocianato se introducen los aldehídos liberados en el endurecimiento de las aldiminas a través de sus grupos hidroxilo de modo covalente en el polímero de poliuretano producido y quedan así por completo en la composición.

Otro objeto de la invención son aldiminas de acuerdo con la reivindicaciones 6, que representan productos de reacción de las aldiminas de acuerdo con la reivindicación 1.

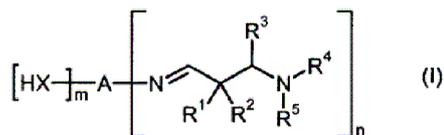
Otro objeto de la invención son composiciones endurecibles que contienen las aldiminas descritas de acuerdo con la reivindicación B.

50 Finalmente, un procedimiento para preparar las aldiminas de acuerdo con la reivindicación 2, usos de acuerdo con la reivindicación 7, así como un artículo de acuerdo con la reivindicación 17 son otros objetos de la presente invención.

Otros aspectos de la invención son objeto de más reivindicaciones independientes. formas de realización de especial preferencia de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

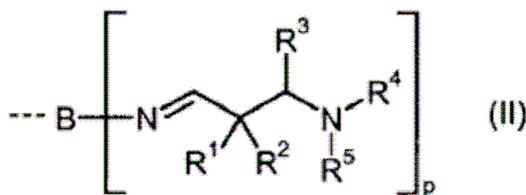
Rutas para la realización de la invención

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



en donde

- 5 A representa el radical de una amina después de la eliminación de n grupos amino alifáticos primarios y m grupos HX,
- o junto con R⁷ representan un radical hidrocarbonado de (n+2) valencias con 3 a 20 átomos de C, que eventualmente contiene al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno del éter o nitrógeno de la amina terciaria;
- 10 n representa 1 ó 2 ó 3 ó 4;
- m representa 0 ó 1 ó 2 ó 3 ó 4;
- R¹ y R² representan en cada caso, de modo independiente entre sí, un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 12 átomos de C,
- 15 o juntos representan un radical hidrocarbonado divalente con 4 a 12 átomos de C, que es parte de un anillo carbocíclico eventualmente sustituido con 5 a 8, con preferencia 6 átomos de C;
- R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilalquilo o un grupo alcoxicarbonilo, en especial con 1 a 12 átomos de C;
- R⁴ y R⁵ representan, de modo independiente entre sí, un grupo metilo o un radical alifático, cicloalifático o arilalifático monovalente con 2 a 12 átomos de C, que eventualmente presenta grupos hidroxilo, y que eventualmente contiene heteroátomos en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de la amina terciaria,
- 20 siempre que R⁴ presente al menos un grupo hidroxilo, o juntos representan un radical alifático divalente que presenta al menos un grupo hidroxilo con 4 a 12 átomos de C, que es parte de un anillo heterocíclico eventualmente sustituido con 5 a 8, con preferencia 6 átomos del anillo, en donde este anillo contiene eventualmente otros heteroátomos en forma de oxígeno del éter o nitrógeno de la amina terciaria;
- 25 X representa O o S o N-R⁶ o N-R⁷,
- en donde R⁶ representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 20 átomos de C, que eventualmente presenta al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrito, nitro, éster de ácido fosfónico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico, o representa un sustituyente de la fórmula (II),



- 30 en donde
- p representa 0 o representa un número entero de 1 a 10.000, y
- B representa un radical hidrocarbonado de (p+1) valencias, que eventualmente contiene oxígeno de éter, nitrógeno de amina terciaria, grupos hidroxilo, grupos amino secundarios o grupos mercapto; y
- 35 R⁷ representa junto con A un radical hidrocarbonado de (n+2) valencias con 3 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno del éter o nitrógeno de amina terciaria.
- Las líneas de puntos en las fórmulas en este documento representan en cada caso la unión entre un sustituyente y el correspondiente radical de molécula.

La expresión "grupo amino primario" designa en el presente documento un grupo amino en forma un grupo NH₂, que

está unido a un radical orgánico. La expresión “grupo amino secundario” designa un grupo amino, en el que el átomo de nitrógeno está unido a dos radicales orgánicos que también pueden ser parte de un anillo. La expresión “grupo amino terciario” designa un grupo amino, en el que el átomo de nitrógeno está unido a tres radicales orgánicos, en donde dos de estos radicales también pueden ser parte de un anillo (= nitrógeno de amina terciaria).

- 5 Como “alifático” se designa una amina o un grupo amino, en donde el átomo de nitrógeno está unido exclusivamente a radicales alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos.

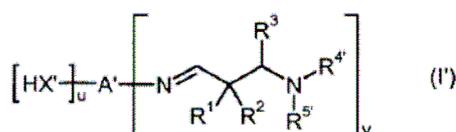
La expresión “hidrógeno activo” designa en el presente documento el átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo, un grupo mercapto o un grupo amino secundario.

Con preferencia, R¹ y R² representan en cada caso un grupo metilo.

- 10 Con preferencia, R³ representa un átomo de hidrógeno.

Con preferencia, R⁴ y R⁵ representan en cada caso, un grupo 2-hidroxietilo o un grupo 2-hidroxipropilo.

Las aldiminas preferidas de la fórmula (I) son aquellas en las que los radicales R⁴ y R⁵ presentan juntos al menos dos grupos hidroxilo y el radical A es al menos difuncional. Aquellas aldiminas preferidas de la fórmula (I) representan aldiminas de la fórmula (I'),



- 15 en donde

A' representa el radical de una amina después de eliminar v grupos amino alifáticos primarios y u representa grupos HX',

- 20 o junto con R⁷ representa un radical hidrocarbonado de (v+2) valencias con 3 a 20 átomos de C, que eventualmente al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno del éter o nitrógeno de la amina terciaria;

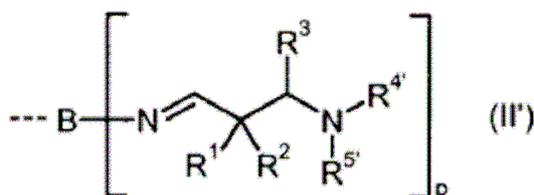
u representa 1 ó 2 ó 3 ó 4, y

v representa 0 ó 1 ó 2 ó 3 ó 4,

siempre que u+v represente 2 ó 3 ó 4 ó 5;

- 25 R⁴ y R⁵ representan en cada caso, de modo independiente entre sí, un grupo metilo o un radical alifático, cicloalifático o arilalifático monovalente con 2 a 12 átomos de C, que eventualmente presenta grupos hidroxilo, y que eventualmente contiene heteroátomos en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de la amina terciaria, siempre que R⁴ presente al menos un grupo hidroxilo y R⁴ y R⁵ presentan juntos al menos dos grupos hidroxilo, o juntos representan un radical alifático divalente que presenta al menos dos grupos hidroxilo con 4 a 12 átomos de C, que es parte de un anillo heterocíclico eventualmente sustituido con 5 a 8, con preferencia 6 átomos del anillo, en donde este anillo contiene eventualmente otros heteroátomos en forma de oxígeno del éter o nitrógeno de la amina terciaria;

- 30 X' representa O o S o N-R⁶ o N-R⁷, en donde R⁶ representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 20 átomos de C, que presenta eventualmente al menos un grupo de éster de ácido carbónico, nitrito, nitro, éster de ácido fosfónico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico, o representa un sustituyente de la fórmula (II'),



- 35 y

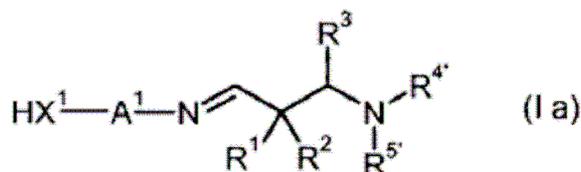
R⁷ junto con A' representa un radical hidrocarbonado de (v+2) valencias con 3 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno del éter o nitrógeno de la amina terciaria;

- 40 B, p, R¹, R² y R³ presentan los significados ya mencionados.

Con preferencia, (u+v) representa en la fórmula (I') 2 ó 3.

Con preferencia, R^{4'} y R^{5'} representan en la fórmula (I') juntos dos grupos hidroxilo. Tales aldiminas de la fórmula (I') preferidas contienen en una forma de realización un radical R^{4'} con dos grupos hidroxilo y un radical R^{5'} sin grupo hidroxilo; o en otra forma de realización, un radical R^{4'} con un grupo hidroxilo y un radical R^{5'} con un grupo hidroxilo.

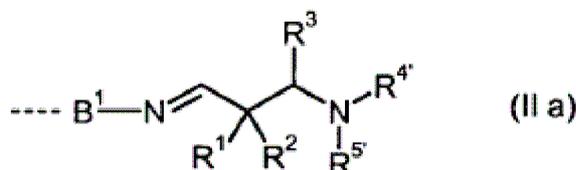
- 5 Las aldiminas de la fórmula (I') de especial preferencia representan en una forma de realización aldiminas de la fórmula (I a),



en donde

- 10 A' no presenta ningún hidrógeno activo y ningún grupo amino primario y representa un radical hidrocarbonado divalente con 2 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno del éter o nitrógeno de la amina terciaria, o junto con R⁹ representa un radical hidrocarbonado trivalente con 3 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno del éter o nitrógeno a la amina terciaria;

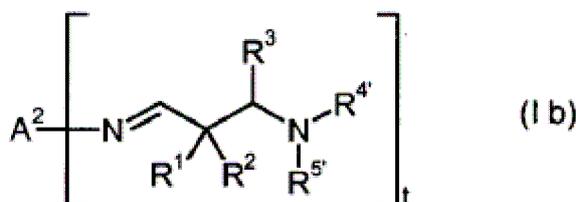
- 15 X¹ representa O o S o N-R⁸ o N-R⁹, en donde R⁸ representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 20 átomos de C, que eventualmente al menos un grupo éster de ácido carbónico, nitrito, nitro, éster de ácido fosfónico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico, o representa un sustituyente de la fórmula (II a),



en donde B¹ representa un radical hidrocarbonado divalente que presenta eventualmente oxígeno del éter o nitrógeno de amina terciaria con 2 a 12 átomos de C; y

- 20 R⁹ junto con A¹ representa un radical hidrocarbonado trivalente con 3 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno del éter o nitrógeno de amina terciaria;
- y R¹, R², R³, R^{4'} y R^{5'} presentan los significados ya mencionados.

Las aldiminas de la fórmula (I') de especial preferencia representan en otra forma de realización aldiminas de la fórmula (I b),



- 25 en donde

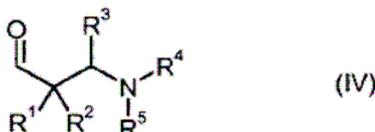
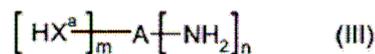
t representa 2 ó 3;

A² representa un radical de una poliamina con t grupos amino primarios después de eliminar de t grupos amino primarios y no contiene un hidrógeno activo;

- 30 y R¹, R², R³, R^{4'} y R^{5'} presentan los significados ya mencionados.

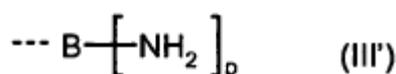
Las aldiminas de la fórmula (I) se pueden adquirir de la reacción de al menos una amina B de la fórmula (III) con al menos un aldehído ALD alifático estéricamente impedido, que presenta al menos un grupo hidroxilo de la fórmula

(IV),



en donde

- 5 X^a representa O o S o N-R^{6a} o N-R⁷, en donde R^{6a} representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrito, nitro, éster de ácido fosfónico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico, o representa un sustituyente de la fórmula (III')

y m, n, p, A, B, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ presentan los significados ya mencionados.

- 10 La reacción entre una amina B de la fórmula (III) y un aldehído ALD de la fórmula (IV) se realiza en una reacción de condensación con separación de agua. Estas reacciones de condensación se conocen bien y se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Vol. XI/2, página 73ff. El aldehído ALD se usa en este caso en relación a los grupos amino primarios de la amina B estequiométricamente o en exceso estequiométrico. Usualmente se realizan tales reacciones de condensación en presencia de un disolvente, por
- 15 medio del cual se elimina azeotrópicamente el agua generada en la reacción. Para preparar las aldminas de la fórmula (I), se prefiere, sin embargo, un procedimiento de preparación sin uso de disolventes, en donde el agua formada en la condensación se elimina directamente por medio de aplicación de vacío de la mezcla de reacción. Por preparación sin disolvente, sobre una destilación del disolvente tras realizada la preparación, lo cual simplifica el proceso de preparación. Además, la aldmina queda libre de residuos de disolvente que podrían ocasionar un olor desagradable.

- 20 Como amina B son apropiadas, en una forma de realización, aminas primarias tales como, por ejemplo, las butil-, pentil-, hexil-, heptil-, octil-, nonil-, decil-, undecil-, dodecil- y tridecilaminas isoméricas, alcoxilquilaminas tales como 2-metoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-metoxipropilamina, 3-etoxipropilamina, 3-(2-etilhexiloxi)propilamina y homólogos superiores tales como, por ejemplo, 3-(2-metoxietoxi)propilamina, ciclohexilamina, bencilamina y 2-feniletilamina.

- 25 Como amina B también son apropiados compuestos que, además de uno o varios grupos amino primarios, presentan al menos un grupo reactivo que lleva hidrógeno activo en forma de un grupo hidroxilo, mercapto o grupo amino secundario. Ejemplos de aminas B con más de un grupo reactivo que lleva un hidrógeno activo son

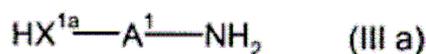
- 30 - aminas alifáticas que llevan más de un grupo amino secundario y uno o varios grupos amino primarios tales como N,N'-bis-(3-aminopropil)etilendiamina, trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina y homólogos superiores de polietilenaminas lineales, N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina, productos de múltiple cianoetilación o cianobutilación y posterior hidrogenación de di- y poliaminas primarias con varios grupos amino primarios tales como N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina, N,N'-bis-(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano, N,N'-bis-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentandiamina, N,N'-bis-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentandiamina, así como polietileniminas de diferente grado de polimerización (intervalo de masa molar 500 a 1,000,000 g/mol), tal como se pueden adquirir, por ejemplo, bajo el nombre comercial Lupasol[®] de BASF en forma pura o como
- 35 soluciones acuosas, en donde estas polietileniminas contienen, además de grupos amino primarios y secundarios, también grupos amino terciarios;

- 40 - hidroxiaminas que llevan más de un grupo hidroxilo y uno o varios grupos amino primarios, en especial derivados de alcoholes polialcoxilados trivalentes o de más valencias o de poliaminas polialcoxiladas, así como aminoazúcares, por ejemplo, glucosamina o galactosamina;

- hidroxipoliaminas que llevan al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino secundario de la cianoetilación o cianobutilación y posterior hidrogenación de hidroxiaminas tales como N-hidroxietyl-1,2-etandiamina, N-hidroxiopropil-1,2-etandiamina, N-hidroxietyl-1,3-propandiamina, N3-hidroxietyl-1,3-pentandiamina.

- 45 Como amina B son apropiados también poliaminas, que presentan dos o más grupos amino alifáticos primarios. Los ejemplos de aminas B con más de tres grupos amino alifáticos primarios son polivinilaminas o copolimerizados que llevan grupos amino primarios, por ejemplo, de alilamina y (met)acrilatos.

Como amina B son particularmente apropiadas, por un lado, las aminas B¹ de la fórmula (III a),



en donde X^{1a} representa O o S o $\text{N}-\text{R}^{8a}$ o $\text{N}-\text{R}^9$, en donde R^{8a} representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrito, nitro, éster de ácido fosfónico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico,

5 o representa un sustituyente de la fórmula (III a');



y A^1 , B^1 y R^9 presentan los significados ya mencionados.

Las aminas B^1 son especialmente apropiadas para la preparación de aldiminas de la fórmula (I a).

Los ejemplos de aminas B^1 son

10 – compuestos con uno o dos grupos amino alifáticos primarios y un grupo amino secundario tales 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-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, N-(2-aminoetil)piperazina, dietilentriamina (DETA), bis-hexametilentriamina (BHMT), 3-(2-aminoetil)amino-propilamina; di- y triaminas de la cianoetilación o cianobutilación y posterior hidrogenación de mono- y diaminas primarias, por 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-metilamino-1-pentilamina, 3-etilamino-1-pentilamina, 3-butilamino-1-pentilamina, 3-hexilamino-1-pentilamina, 3-(2-etilhexil)amino-1-pentilamina, 3-dodecilamino-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-pentandiamina y diaminas grasas tales como N-cocoalquil-1,3-propandiamina, N-oleil-1,3-propandiamina, N-sojaalquil-1,3-propandiamina, N-talgalquil-1,3-propandiamina o N-(alquil C_{1-22})-1,3-propandiamina, tal como se pueden adquirir, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Duomeen[®] de Akzo Nobel; los productos de la adición de tipo Michael de di- o triaminas alifáticas primarias con acrilnitrilo, diésteres de ácido maleico o ácido fumárico, diésteres de ácido citracónico, ésteres de ácido acrílico y metacrílico, amidas de ácido acrílico y metacrílico y diésteres de ácido itacónico, reaccionados en la relación molar de 1:1;

– hidroxiaminas alifáticas tales 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-hidroxiethylbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol; derivados que llevan un grupo amino primario de glicoles tales como dietilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol y oligómeros superiores y polímeros de estos glicoles, por ejemplo, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina, α -(2-hidroxi-metiletil)- ω -(2-aminometiletoxi)-poli(oxi(metil-1,2-etandiilo)); derivados que llevan un grupo hidroxilo y un grupo amino primario de alcoholes trivalentes o de mayor valencia polialcoxilados; productos de la monocianoetilación y posterior hidrogenación de glicoles, por ejemplo, 3-(2-hidroxi-etoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-propilamina y 3-(6-hidroxi-hexiloxi)-propilamina;

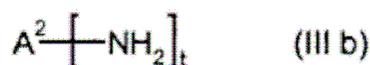
– mercaptoaminas alifáticas tales como, por ejemplo, 2-aminoetantiol (cisteamina), 3-aminopropanotiol, 4-amino-1-butanotiol, 6-amino-1-hexanotiol, 8-amino-1-octanotiol, 10-amino-1-decanotiol, 12-amino-1-dodecanotiol y aminotioazúcares tales como 2-amino-2-desoxi-6-tioglucosa.

40 Como amina B^1 se prefieren 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 tales como N-cocoalquil-1,3-propandiamina, N-oleil-1,3-propandiamina, N-sojaalquil-1,3-propandiamina y N-talgalquil-1,3-propandiamina; productos de la reacción de adición de tipo Michael de diaminas primarias alifáticas con diésteres de ácido maleico y de ácido fumárico, ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico, amidas de ácido acrílico y de ácido metacrílico, con preferencia con diésteres de ácido maleico, en especial ésteres de dimetilico, dietílico, dipropílico y dibutílico del ácido maleico, y con ésteres de ácido acrílico, en especial éster de ácido acrílico, convertido en la relación molar de 1:1; así como hidroxil- o mercaptoaminas alifáticas, en las que el grupo amino primario del grupo hidroxilo o mercapto está separado por una cadena de al menos 5 átomos, o por un anillo, en especial 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol y homólogos superiores de ellos, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxiethylbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina y oligómeros y polímeros superiores de ellos, 3-(2-hidroxi-etoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-propilamina y 3-(6-hidroxi-hexiloxi)-propilamina.

Como amina B^1 se prefieren en especial aminas que están seleccionadas del grupo compuesto por 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)-piperidin, DETA, DPTA, BHMT, diaminas grasas tales como N-cocoalquil-1,3-propandiamina, N-oleil-1,3-propandiamina, N-sojaalquil-1,3-propandiamina y N-talgalquil-1,3-propandiamina, 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxietilbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina, 3-(2-hidroxietoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)-propilamina y 3-(6-hidroxihexiloxi)-propilamina.

Como amina B son particularmente apropiadas, por otro lado, aminas B² de la fórmula (III b),



en donde A² y t presentan los significados ya mencionados.

Las aminas B² son apropiadas en especial para preparar aldiminas de la fórmula (I b).

Los ejemplos de aminas B² son

– diaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas, por ejemplo, etilendiamina, 1,2-propandiamina, 1,3-propandiamina, 2-metil-1,2-propandiamina, 2,2-dimetil-1,3-propandiamina, 1,3-butandiamina, 1,4-butandiamina, 1,3-pentandiamina (DAMP), 1,5-pentandiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,6-hexandiamina, 2,5-dimetil-1,6-hexandiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina (TMD), 1,7-heptandiamina, 1,8-octandiamina, 1,9-nonandiamina, 1,10-decandiamina, 1,11-undecandiamina, 1,12-dodecandiamina y metil-bis-(3-aminopropil)amina, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, 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 ellos, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 2,5(2,6)-bis(aminometil)-biciclo[2,2,1]heptano (NBDA), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo[5,2,1,0^{2,6}]decan, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMEDA), 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespиро[5,5]undeceno, así como 1,3- y 1,4-xililendiamina;

– diaminas alifáticas con grupos éster, por ejemplo, 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, bis-(3-aminopropil)politetrahydrofuranos y otras politetrahydrofuran-diaminas con pesos moleculares en el intervalo de, por ejemplo, 350 a 5200, así como polioxialquilen-diaminas. Las últimas representan típicamente productos de la aminación de polioxialquilen-dioles y se pueden obtener, por ejemplo, con el nombre de Jeffamine[®] (de Huntsman Chemicals), con el nombre de polieteramina (de BASF) o con el nombre de PC Amine[®] (de Nitroil). Las polioxialquilen-diaminas especialmente apropiadas sind Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400, Jeffamine[®] D-2000, Jeffamine[®] D-4000, Jeffamine[®] XTJ-511, Jeffamine[®] ED-600, Jeffamine[®] ED-900, Jeffamine[®] ED-2003, Jeffamine[®] XTJ-568, Jeffamine[®] XTJ-569, Jeffamine[®] XTJ-523, Jeffamine[®] XTJ-536, Jeffamine[®] XTJ-542, Jeffamine[®] XTJ-559; polieteramina D 230, polieteramina D 400 y polieteramina D 2000, PC Amine[®] DA 250, PC Amine[®] DA 400, PC Amine[®] DA 650 y PC Amine[®] DA 2000;

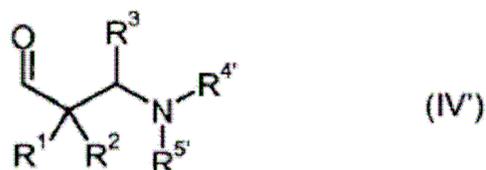
– triaminas alifáticas tales como 4-aminometil-1,8-octandiamina, 1,3,5-tris(aminometil)-benceno, 1,3,5-tris(aminometil)-ciclohexano;

– polioxialquilen-triaminas que representan típicamente productos de aminación de polioxialquilen-trioles y, por ejemplo, se pueden obtener bajo el nombre comercial Jeffamine[®] (de Huntsman Chemicals), con el nombre de polieteramina (de BASF) o con el nombre de PC Amine[®] (von Nitroil) tales como, por ejemplo, Jeffamine[®] T-403, Jeffamine[®] T-5000; Polyetheramin T403, Polyetheramin T5000; y PC Amine[®] TA 403, PC amine[®] TA 5000.

Como amina B² se prefieren poliaminas que están seleccionadas del grupo compuesto por 1,6-hexametilendiamina, MPMD, DAMP, IPDA, TMD, 1,3-xililendiamina, 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano, 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4-aminometil-1,8-octandiamina y polioxialquilen-poliaminas con dos o tres grupos amino, en especial los tipos asequibles bajo el nombre comercial Jeffamine[®] D-230, D-400, D-2000, T-403 y T-5000 de Huntsman y compuestos análogos de BASF o Nitroil.

En el aldehído ALD de la fórmula (IV), R¹ y R² representan con preferencia en cada caso un grupo metilo. R³ representa preferentemente un átomo de hidrógeno.

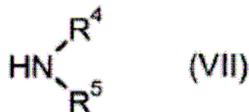
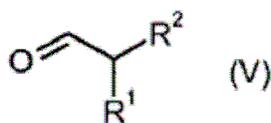
Los aldehídos ALD preferidos representan aldehídos ALD1 que presentan al menos dos grupos hidroxilo de la fórmula (IV'),



en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 presentan los significados ya mencionados.

Con preferencia, R^4 y R^5 en la fórmula (IV') presentan juntos dos grupos hidroxilo.

- 5 Los aldehídos ALD de la fórmula (IV) se pueden obtener en especial como producto de una reacción de Mannich o una aminoalquilación análoga a la reacción de Mannich, tal como se conoce de la literatura especializada; por ello, también se pueden designar como bases de Mannich. Un aldehído Y^1 de la fórmula (V), un aldehído Y^2 de la fórmula (VI) y una amina C secundaria, alifática, que presenta al menos un grupo hidroxilo de la fórmula (VII) se hacen reaccionar en este caso con separación de agua en el aldehído ALD de la fórmula (IV),



- 10 en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 presentan los significados ya mencionados.

Esta reacción se puede llevar a cabo con reactivos libres Y^1 , Y^2 y C de acuerdo con las fórmulas (V), (VI) y (VII), o los reactivos se pueden usar parcial o totalmente en forma derivada. De este modo, el aldehído Y^1 se puede usar, por ejemplo, como enolato, como éter enólico, en especial como éter sililénico o como enamina. El aldehído Y^2 se puede usar, por ejemplo, en forma de un oligómero –en el caso de formaldehído, en especial como 1,3,5-trioxano o como paraformaldehído– o como hidrato, hemiacetal, acetal, N,O-acetal, aminal o hemiaminal. La amina C secundaria, alifática, que presenta al menos un grupo hidroxilo se puede usar, finalmente, por ejemplo, como sal, en especial como hidrocloreto de amina o como hidrosulfato de amina. Es posible usar una parte de los reactivos en forma libre y una parte en forma derivada, o sólo partir de formas derivadas. Al usar reactivos en forma derivada, el aldehído ALD se produce en ciertas circunstancias también en forma derivada, por ejemplo, como sal; en este caso, se puede convertir por elaboración apropiada en forma libre de acuerdo con la fórmula (IV). De acuerdo con ello, puede ser conveniente usar en estas reacciones de conversión además excipientes como ácidos de Lewis o catalizadores.

Además, la reacción se puede realizar como reacción en un solo recipiente, en donde los tres reactivos pueden reaccionar al mismo tiempo entre sí; o también se puede seleccionar un procedimiento gradual, haciendo reaccionar dos de los reactivos previamente y haciendo reaccionar el producto intermedio así obtenido luego con un tercer reactivo, en donde el producto intermedio se puede aislar o no. Como tales productos intermedios son apropiadas, en especial, sales de iminio, que se obtienen de la reacción de un aldehído Y^2 , en forma libre o derivada, con una sal de una amina C secundaria, alifática, que presenta al menos un grupo hidroxilo y que se pueden hacer reaccionar con un aldehído Y^1 , en forma libre o derivada, en la correspondiente sal de un aldehído ALD de la fórmula (IV). Un procedimiento gradual de este tipo puede tener la ventaja de permitir condiciones de reacción más moderadas y así proporcionar un mayor rendimiento de producto.

Además, la reacción se puede llevar a cabo usando disolventes, en especial disolventes polares tales como agua o alcoholes, o la reacción se puede llevar a cabo sin usar disolventes.

En una forma de realización preferida, la reacción se lleva a cabo con todos los reactivos en forma libre como reacción en un solo recipiente y el aldehído ALD se purifica después de la reacción por destilación. Con preferencia, en este caso no se utilizan disolventes orgánicos.

Como aldehído Y^1 de la fórmula (V) son apropiados, por ejemplo, los siguientes: isobutiraldehído, 2-metilbutiraldehído, 2-etilbutiraldehído, 2-metilvaleraldehído, 2-etilcapronaldehído, ciclopentancarboxaldehído, ciclohexancarboxaldehído, 1,2,3,6-tetrahidrobenzaldehído, 2-metil-3-fenilpropionaldehído, 2-fenilpropionaldehído y difenilacetaldehído. Se prefiere el isobutiraldehído.

Como aldehído Y^2 de la fórmula (VI) son apropiados, por ejemplo, los siguientes: formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, fenilacetaldehído, benzaldehído y benzaldehídos sustituidos, así como ésteres de ácido glioxílico, en especial éster etílico del ácido glioxílico. Se prefiere el formaldehído.

5 Como amina C de la fórmula (IV) son apropiadas aminas alifáticas secundarias que presentan un grupo hidroxilo como, por ejemplo, aquellas seleccionadas del grupo compuesto por alcoxilatos de aminas primarias tales como 2-(N-metilamino)etanol, 2-(N-etilamino)etanol, 2-(N-propilamino)etanol, 2-(N-isopropilamino)etanol, 2-(N-butilamino)etanol, 2-(N-ciclohexilamino)etanol, 3-(N-metilamino)-2-propanol, 3-(N-etilamino)-2-propanol, 3-(N-propilamino)-2-propanol, 3-(N-isopropilamino)-2-propanol, 3-(N-butilamino)-2-propanol, 3-(N-ciclohexilamino)-2-propanol, 2-(N-etilaminoetoxi)etanol; hidroxiaminas cicloalifáticas tales como 2-pirrolidin-metanol, 3-hidroxi-pirrolidina, 2-piperidin-metanol, 3- o 4-hidroxi-piperidina y 1-(2-hidroxietil)-piperazina.

15 Como amina C de la fórmula (IV) son especialmente apropiadas las aminas alifáticas secundarias C1, que presentan al menos dos grupos hidroxilo. Las aminas C1 son apropiadas en especial para preparar los aldehídos ALD1 preferidos de la fórmula (IV'). Las aminas C1 apropiadas con dos grupos hidroxilo se seleccionan en especial del grupo compuesto por dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, 3-(2-hidroxietilamino)-1-propanol y 3-(2-hidroxi-propilamino)-1-propanol, N-metil-2,3-dihidroxi-propilamina, 3,4-dihidroxi-pirrolidina, 2,5-bis-(hidroximetil)-pirrolidina, 2,6-bis-(hidroximetil)-piperidina, 3,4- o 3,5-dihidroxi-piperidina, 2-(2,3-dihidroxi-propil)-piperidina y 2-(2,3-dihidroxi-propil)-piperidina, así como los productos de reacción de amoníaco con dos moléculas que presentan cada una un grupo epoxi, en especial un grupo éter glicídico.

20 Las aminas C1 apropiadas con más de dos grupos hidroxilo son, por ejemplo, las siguientes: 2-(2,3-dihidroxi-propilamino)-etanol, 3,4,5-trihidroxi-piperidina, N,N-bis-(2,3-dihidroxi-propil)-amina, 2,5-bis-(2,3-dihidroxi-propil)-pirrolidina y 2,6-bis-(2,3-dihidroxi-propil)-piperidina.

Como amina C1 se prefieren dietanolamina y diisopropanolamina. Los aldehídos ALD1 de la fórmula (IV') preferidos son 3-(N-bis-(2-hidroxietil)amino)-2,2-dimetil-propanal y 3-(N-bis-(2-hidroxi-2-metiletil)amino)-2,2-dimetil-propanal.

25 Los aldehídos ALD de la fórmula (IV) presentan una serie de propiedades especiales. De esta manera, poseen una buena estabilidad porque el átomo de C no lleva en posición α respecto del grupo aldehído ningún átomo de hidrógeno y, por ello, no es posible la eliminación de una amina secundaria con formación de un alqueno. Además, presentan una estabilidad sorprendentemente buena frente a la oxidación por el oxígeno del aire. Además, su alcalinidad es sorprendente y claramente menor que para aminas alifáticas de similar estructura; el valor pKa medido para el ácido conjugado de un aldehído ALD es aproximadamente 2 unidades más bajo que aquel del ácido conjugado de la amina C secundaria empleada para la preparación de este aldehído ALD. Estas sorprendentes propiedades están relacionadas eventualmente con una interacción intramolecular 1,4 entre el grupo amina y aldehído (superposición orbital entre el par de electrones libre del nitrógeno y el π - o π^* -orbital del carbonilo), tal como postularon P. Y. Johnson et al. (J. Org. Chem., Vol. 40, N.º 19, 1975; páginas 2710-2720) por medio de ensayos de espectroscopia RMN y UV en β aminoaldehídos.

30 Finalmente, los aldehídos ALD, también con peso molecular relativamente bajo, no presentan o presentan sólo un olor extremadamente bajo. Esta propiedad sorprendente para el aldehído de la escasa intensidad de fragancia se debe, por un lado, a que los aldehídos ALD son relativamente menos volátiles debido a los grupos OH existentes. Además, el escaso olor está probablemente favorecido por la interacción intramolecular 1,4 mencionada y por el impedimento estérico del grupo aldehído, que está en un átomo de C terciario.

Los grupos hidroxilo de los aldehídos ALD permiten reacciones sucesivas para la estructuración de otros productos de reacción funcionalizados. Los aldehídos ALD1 preferidos de la fórmula (IV'), que presentan al menos dos grupos hidroxilo, se pueden usar en especial como endurecedores para composiciones que contienen componentes reactivos respecto de grupos hidroxilo tales como, por ejemplo, grupos isocianato.

45 Las aldiminas de la fórmula (I) se pueden producir, tal como se acaba de describir, a partir de aminas B y aldehídos ALD.

Las aldiminas de la fórmula (I), que presentan como sustituyentes X un sustituyente $N-R^6$, se pueden preparar eventualmente por otra ruta sencilla distinta de la descrita hasta ahora. Esta ruta de síntesis consiste en hacer reaccionar un aldehído ALD de la fórmula (IV) con una amina primaria alifática di- o trivalente, con preferencia divalente, tal como se describió previamente como amina B^2 , en una primera etapa en un producto intermediario que, además de uno o dos grupos aldimino, también contiene uno o dos, con preferencia un grupo amino primario. Este producto intermediario se hace reaccionar luego en una segunda etapa en una aldimina de la fórmula (I), simplemente alquilando el grupo amino primario. Para la alquilación, se usan en especial compuestos con sólo un enlace doble activado que pueden producir reacciones de adición de tipo Michael con aminas primarias; estos compuestos se denominan a continuación "aceptor de Michael".

La reacción de un aldehído ALD con una amina B^2 en un producto intermediario que presenta un grupo amino primario se realiza en una reacción de condensación con separación de agua, tal como se describe más arriba para la reacción de un aldehído ALD con una amina B de la fórmula (III). La estequiometría entre el aldehído ALD y la

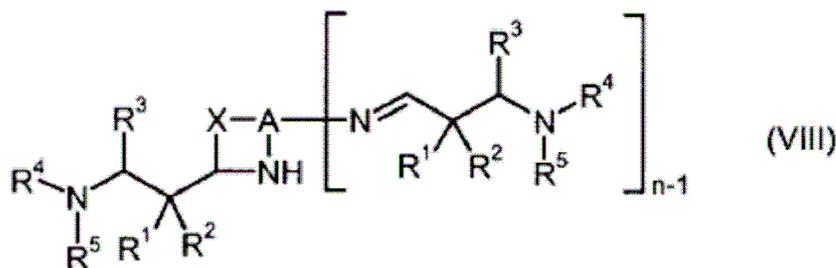
amina B² se selecciona en este caso modo que 1 mol de aldehído ALD se use para 1 mol de amina B², que contiene dos grupos amino primarios, o de modo que dos moles de aldehído ALD se usen para un mol de amina B², que contiene tres grupos amino primarios. La amina B² usada en este caso es preferentemente asimétrica respecto de los grupos amino. Se prefiere un procedimiento de preparación libre de disolventes, en donde el agua formada en la condensación por medio de aplicación de vacío se separa de la mezcla de reacción.

La reacción del producto intermediario que presenta un grupo amino primario con el aceptor de Michael se realiza, por ejemplo, mezclando el producto intermediario con una cantidad estequiométrica o ligeramente sobreestequiométrica del aceptor de Michael y la mezcla se calienta a temperaturas de 20 a 110 °C hasta la reacción completa del producto intermediario en la aldimina de la fórmula (I). La reacción se realiza preferentemente sin usar disolventes.

Como amina B² para esta preparación se prefieren 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-hexametilendiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina y mezclas de ellos, 1,10-decandiamina, 1,12-dodecandiamina, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, 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)-tríciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDA), 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5,5]undecano, 1,3- y 1,4-xililendiamina, así como las diaminas alifáticas que contienen grupos éter y polioxialquilen-diaminas mencionadas.

Los ejemplos de aceptores de Michael apropiados son diésteres de ácido maleico o ácido fumárico tales como maleinato de dimetilo, maleinato de dietilo, maleinato de dibutilo, fumarato de dietilo; diésteres de ácido citracónico tales como citraconato de dimetilo; ésteres de ácido acrílico o metacrílico tales 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 éster dimetilico de ácido vinilfosfónico; ésteres de ácido vinilsulfónico, en especial éster arílico de ácido vinilsulfónico; vinilsulfonas; vinilnitrilos como acrilnitrilo, 2-pentenitrilo o fumaronitrilo; 1-nitroetilenos tales como β-nitroestirreno; y productos de condensación de Knoevenagel tales como, por ejemplo, aquellos de diésteres de ácido malónico y aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído o benzaldehído. Se prefieren diéster de ácido maleico, éster de ácido acrílico, diéster de ácido fosfónico y vinilnitrilos.

Aquellas formas de realización de aldiminas de la fórmula (I), que al menos presentan un grupo HX, pueden eventualmente estar en equilibrio con formas cíclicas, tal como se muestra en la fórmula (VIII) a modo de ejemplo para el caso de índice m = 1. Estas formas cíclicas son, en el caso de las aminoaldiminas, aminales cíclicos, por ejemplo, imidazolidinas o tetrahidropirimidinas; en el caso de las hidroxialdiminas, aminoacetales cíclicos, por ejemplo, oxazolidinas o tetrahidrooxazinas; en el caso de las mercaptoaldiminas, tioaminales cíclicos, por ejemplo, tiazolidinas o tetrahidrotiazinas.



En la fórmula (VIII), n, A, X, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ presentan los significados ya mencionados.

Sorprendentemente, la mayoría de las aldiminas de la fórmula (I) que contienen grupos HX no tienen de la ciclación. En especial para las aminoaldiminas, se puede mostrar por medio de métodos de espectroscopia IR y RMN que estos compuestos no están presentes preponderantemente en la forma de cadena abierta, es decir, la forma de aldimina, mientras que la forma cíclica, es decir, la forma aminal, o sólo en trazas. También las hidroxil- y mercaptoaminas, en las que el grupo amino primario del grupo hidroxilo o mercapto están separados por una cadena de al menos 5 átomos, o por un anillo, no muestran ciclación.

En el caso de las aldiminas de la fórmula (I), se trata de nuevos compuestos hasta ahora no descritos con sorprendentes propiedades. Contienen grupo aldimino estéricamente impedidos, que no presentan un átomo de hidrógeno en el átomo de C que está en posición α y, por ello, no pueden tautomerizar en grupos enamino. De esta manera, estos grupos aldimino representan grupos amino primarios particularmente bien protegidos ("bloqueados"), que presentan en presencia de agua con grupos reactivos a aminas como grupos epoxi, grupo anhídrido y en especial grupos isocianato, una reactividad moderada, bien controlable, lo cual está en fuerte contraste con la elevada reactividad de los correspondientes grupos amino libres de los cuales se derivan los grupos

5 aldimino. Además, las aldiminas de la fórmula (I) presentan un grupo amino terciario que en ciertas circunstancias en sistemas de reacciones químicas puede desplegar una acción catalítica; la alcalinidad proveniente del grupo amino terciario de las aldiminas de la fórmula (I) es más bien baja, como ya se mencionó para el aldehído ALD de la fórmula (IV). Además, las aldiminas de la fórmula (I), también en caso de peso molecular relativamente bajo del aldehído ALD de base, no presentan o presentan sólo un escaso olor de tipo amina.

Las aldiminas de la fórmula (I) poseen una buena estabilidad térmica ya que el átomo de C en posición α respecto del grupo aldimino como se mencionó no lleva ningún átomo de hidrógeno y por ello no es posible la eliminación de una amina secundaria con formación de un alqueno.

10 Las aldiminas de la fórmula (I) son estables al almacenamiento en condiciones apropiadas. Al entrar humedad, sus grupos aldimino pueden hidrolizar a través de etapas intermediarias formal en grupos amino, liberando los correspondientes aldehídos ALD de la fórmula (IV) usados para preparar las aldiminas, como se describió, con poco o sin olor. Como esta reacción de hidrólisis es reversible y el equilibrio químico está claramente del lado de las aldiminas, hay que partir del hecho de que, en ausencia de compuestos reactivos a las aminas sólo se puede catalizador una parte de los grupos aldimino parcial o totalmente. Sorprendentemente, la hidrólisis de los grupos aldimino se pueden catalizador a pesar de la presencia de grupos amino terciarios por medio de ácidos.

Las aldiminas de la fórmula (I) presentan en la parte del aldehído al menos un grupo hidroxilo. De esta manera, son posibles posteriores reacciones de estos grupos hidroxilo con compuestos reactivos a los grupos hidroxilo, en especial también después de producida la liberación del aldehído ALD en la hidrólisis de los grupos aldimino.

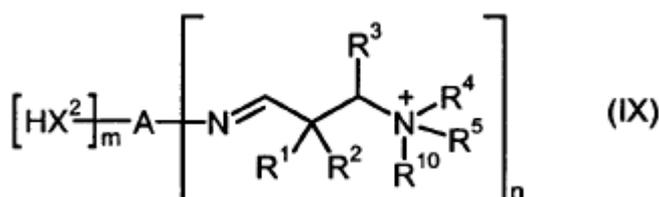
20 Las aldiminas de la fórmula (I) se pueden preparar a partir de sustancias de partida fácilmente asequibles en un procedimiento relativamente simple. En caso de que se usaran en su preparación aminas B de la fórmula (III) líquidas, las correspondientes aldiminas de la fórmula (I) también son en parte compuestos líquidos.

25 Las aldiminas de la fórmula (I) se pueden usar muy ampliamente. Se pueden usar en general, por ejemplo, donde puedan servir como fuente de aldehídos ALD de la fórmula (IV) o de aminas B de la fórmula (III). En especial, se pueden usar en la función de las aminas protegidas o bien aldehídos protegidos, en sistemas reactivos de aldehído y/o amina y en forma dirigida, en caso de necesidad. En especial, se aplican en sistemas en los que hay compuestos que reaccionar con aminas primarias y/o con grupos hidroxilo. La desprotección de los grupos amino primarios se realiza hidrolíticamente, por ejemplo, por contacto con agua o humedad, en especial humedad. Sorprendentemente, las hidrólisis de los grupos aldimino a pesar de la presencia de los grupos amino terciarios también catalizan por medio de ácidos como en las aldiminas sin grupos amino terciarios en la molécula.

30 Por otra parte, las aldiminas de la fórmula (I) con el índice m mayor que cero se usan en la construcción de otros productos de reacción funcionalizados de estas aldiminas. De esta manera, se pueden convertir aldiminas de la fórmula (I) con el índice m mayor que cero con compuestos que pueden reaccionar con el grupo HX, en especial cuando se trata en el caso de los grupos HX de grupos amino secundarios. Para la conversión del grupo HX, los grupos apropiados llevan compuestos reactivos tales como, por ejemplo, grupos isocianato, grupos epoxi, grupos anhídrido o enlaces dobles o triples más o menos activados como grupos (met)acrilato, grupos acrilamida, grupos 1-etinilcarbonilo, grupos 1-propinilcarbonilo, grupos maleimida, grupos citraconimida, grupos vinilo, grupos isopropenilo o grupos alilo. Los productos de reacción que llevan grupos aldimino de tales reacciones de adición se pueden hidrolizar en caso de necesidad en aldehídos ALD de la fórmula (IV) y compuestos con grupos amino primarios y luego se pueden usar para otras reacciones, por ejemplo, para reacciones de reticulación, en donde la reacción de hidrólisis se puede catalizar por medio de ácidos.

Además, las aldiminas de la fórmula (I) pueden actuar como catalizadores en sistemas de reacciones químicas, por ejemplo, en composiciones endurecibles que presentan grupos isocianato, en especial para reducir su tiempo de endurecimiento.

45 Finalmente, las aldiminas de la fórmula (I) se pueden usar como fuente de compuestos catiónicos protonando los grupos amino terciarios parcial o totalmente en grupos amonio o alquilándolos en grupos amonio cuaternario. Por protonación o alquilación de aldiminas de la fórmula (I) se pueden adquirir aldiminas de la fórmula (IX)

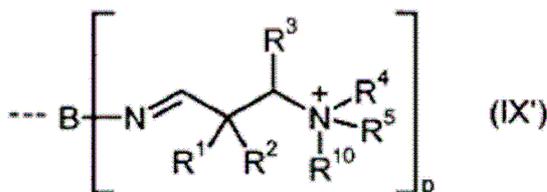


en donde

R^{10} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 20 átomos de C;

X^2 representa O o S o $N-R^{11}$ o $N-R^7$, en donde R^{11} representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrito, nitro, éster de ácido fosfónico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico,

o representa un sustituyente de la fórmula (IX');



y m, n, p, A, B, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R' presentan los significados ya mencionados.

Las aldiminas de la fórmula (IX) también se pueden obtener a partir de una de las aminas B de la fórmula (III) previamente mencionadas y un aldehído ALD de la fórmula (IV), en donde los grupos amino terciarios del aldehído ALD antes de la reacción con la amina B parcial o totalmente.

10 Para la protonación de las aldiminas de la fórmula (I) o de los aldehídos ALD, se puede usar cualquier ácido de Brønsted, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácidos carboxílicos como ácido acético o ácido benzoico, así como ácidos sulfónicos como ácido metansulfónico o ácido p-toluensulfónico. Para la alquilación de las aldiminas de la fórmula (I) o de los aldehídos ALD, se pueden usar agentes de alquilación conocidos, en especial agentes de metilación, por ejemplo, yoduro de metilo, dimetilsulfato, dimetilfosfonato, diazometano, éster metílico del ácido fluorosulfúrico o tetrafluoroborato de trimetiloxonio.

15 Le queda claro al experto que a una aldimina catiónica de la fórmula (IX) también pertenece un anión que equivale a la carga positiva de la aldimina.

20 Son particularmente apropiadas las aldiminas de la fórmula (I) o de la fórmula (IX), en especial las almidonas preferidas que presentan al menos dos grupos hidroxilo de la fórmula (I'), para usar como componente de las composiciones a base de isocianatos o resinas epoxi, en especial para aplicaciones como adhesivos, sellantes, masas de moldeo, revestimientos, pisos, pinturas, lacas, capas de base y espumas. Con preferencia, tales composiciones contienen al menos un ácido, en especial un ácido carbónico o sulfónico orgánico o un compuesto hidrolizable en estos ácidos, en donde el ácido cataliza sorprendentemente la hidrólisis de los grupos aldimino a pesar de la presencia de grupos amino terciarios.

25 En especial, las aldiminas de la fórmula (I) o las aldiminas de la fórmula (IX), en especial las almidonas que presentan al menos dos grupos hidroxilo de la fórmula (I') son apropiadas como endurecedores o como precursores para endurecedores para composiciones de uno o dos componentes que presentan grupos isocianato tales como adhesivos, sellantes, masas de moldeo, revestimientos, pisos, pinturas, lacas, capas de imprimación y espumas. Los aldehídos ALD liberados en la hidrólisis de los grupos aldimino de la fórmula (IV) reaccionan en este caso a través de sus grupos hidroxilo con los grupos isocianato y así se introducen covalentemente en el polímero producido durante el endurecimiento. En el caso de usar aldiminas de la fórmula (I') se liberan aldehídos ALDI, que llevan al menos dos grupos hidroxilo; pueden servir también, a su vez, como endurecedores al contribuir con el alargamiento de la cadena y/o reticulación del polímero producido y no producen interrupciones de la cadena.

30 Como ya se mencionó en lo que precede, las aldiminas de la fórmula (I) contienen grupos aldimino estéricamente impedidos y no tautomerizables en forma de grupos enamino, los cuales representan grupos amino primarios especialmente bien protegidos ("bloqueados"). Los mismos reaccionan en presencia de agua con grupos isocianato presentes, estando su reactividad fuertemente disminuida en comparación con los grupos amino primarios libres correspondientes, por lo que tales sistemas presentan una velocidad de endurecimiento especialmente manipulable.

35 Los grupos hidroxilo de los aldehídos ALD reaccionan también con grupos isocianato presentes, por lo que, como se mencionó en lo que precede, se incorporan de manera covalente en el polímero que se origina durante el endurecimiento, lo que es muy ventajoso. Durante la incorporación de los aldehídos los mismos no ocasionan ningún efecto desventajoso en la composición, como por ejemplo una mayor retracción, emisiones en el aire rodeante, en especial de olores desagradables, ni efectos migratorios como exudaciones; tampoco tienen ningún efecto desfavorable sobre las propiedades mecánicas de la composición; por ejemplo, debido a un efecto ablandador o por disminuir la durabilidad de la composición frente a las influencias ambientales como calor y o radiación ultravioleta. Como ya se mencionó, se prefieren las aldiminas de la fórmula (I'), ya que los aldehídos ALDI liberados desde las mismas llevan por lo menos dos grupos hidroxilo, por lo que durante el endurecimiento de las composiciones que presentan grupos isocianato se incorporan covalentemente en el polímero originado en forma de por lo menos endurecedores difuncionales con alargamiento de cadena o reticulación.

- En las composiciones que presentan grupos isocianato, que en calidad de endurecedor contienen aldiminas de la fórmula (I) o de la fórmula (IX), reaccionan los grupos hidroxilo y eventualmente los grupos amino secundarios directamente con los grupos isocianato, mientras que los grupos aldimino reaccionan con los grupos isocianato en presencia de agua bajo hidrólisis. En este caso los grupos isocianato reaccionan con los grupos amino primarios que se liberan formalmente por hidrólisis de los grupos aldimino, en donde el aldehído ALD correspondiente se libera en forma libre o ya como aducto. En relación con los grupos aldimino, grupos amino secundarios, y grupos hidroxilo, los grupos isocianato superfluos reaccionan directamente con la humedad, formándose grupos urea. En el caso de una espectrometría adecuada entre grupos isocianato y las aldiminas de la fórmula (I), la composición se endurece como resultado de estas reacciones; este proceso también lleva la denominación de reticulación. En este caso, la reacción de los grupos isocianato con los grupos aldimino hidrolizantes no ha de tener necesariamente lugar por medio de los grupos amino libres. Por supuesto son también posibles reacciones con etapas intermedias de la reacción de hidrólisis. Por ejemplo, es concebible que un grupo aldimino hidrolizante reaccione en forma de una semiamina directamente con un grupo isocianato. Asimismo, para el endurecimiento de una composición de este tipo es irrelevante si los grupos hidroxilo en la parte aldehído de las aldiminas reaccionan con grupos isocianato, antes de que los grupos aldimino se hidrolicen, o recién después. En cuanto haya suficiente humedad presente en la composición, por ejemplo procedente del aire en forma de humedad ambiente, tiene lugar la hidrólisis de los grupos aldimino y la reacción de los grupos amino primarios formalmente liberados con grupos isocianato, aun si los grupos hidroxilo presentes ya han reaccionado con grupos isocianato. Lo sorprendente es que la hidrólisis, catalizada por ácido, de los grupos aldimino no es influida por la presencia de los grupos amino terciarios.
- El grupo amino terciario de las aldiminas de la fórmula (I) puede tener un efecto catalítico sobre la reacción de los grupos isocianato, por lo que puede acelerar la reticulación. Este efecto acelerador está apoyado adicionalmente por el hecho de que los grupos amino terciarios están localizados en la parte aldehídos de las aldiminas. Empero, en este caso es especialmente ventajoso que el carácter básico de los grupos amino terciarios es comparativamente bajo, ya que las aminas terciarias fuertemente básicas pueden acelerar sobre medida la reacción directa de los grupos isocianato, en especial con agua, lo que puede ejercer un efecto perturbador sobre el endurecimiento. En el caso de la hidrólisis de los grupos aldimino se emplean aldehídos ALD de la fórmula (IV) que contiene los grupos amino terciarios y que libera por lo menos un grupo hidroxilo. Los aldehídos ALD se incorporan covalentemente en el polímero originante por medio de la reacción de los grupos hidroxilo con grupos isocianato. Después de la incorporación en el polímero se reduce esencialmente la actividad catalítica del grupo amino terciario debido a la movilidad restringida, lo que puede ser ventajoso para la durabilidad del material. Los grupos aldehídos originados durante la hidrólisis de los grupos aldimino quedan contenidos durante el endurecimiento y pueden, si se desea, utilizarse para reacciones complementarias posteriores.
- También es posible almacenar las aldiminas de la fórmula (I) junto con agua. Recién cuando la mezcla de agua y aldimina entra en contacto con grupos isocianato, se desarrolla la hidrólisis hasta su terminación. Por cierto, la redacción entre las aldiminas de la fórmula (I) con grupos isocianato se ralentiza en este caso fuertemente en comparación con la reacción de las aminas libres correspondientes, cuando las aldiminas se han guardado junto con agua, o bien cuando hay agua presente en exceso.
- También es posible la utilización de aldiminas de la fórmula (I) o de la fórmula (IX) en composiciones que se endurecen bajo la acción del calor, por ejemplo, mediante la utilización de compuestos con grupos isocianato bloqueantes térmicamente lábiles. También es posible la utilización de aldiminas de la fórmula (I) o de la fórmula (IX) en composiciones que representan materiales adhesivos por fusión en caliente o a temperaturas elevadas, reactivos. Tales materiales adhesivos contienen compuestos fundibles, en especial grupos isocianato, son sólidos a temperatura ambiente y se aplican con calor o a elevadas temperaturas.
- Otro objeto de la invención son compuestos endurecibles que contienen por lo menos un polisocianato y por lo menos una aldimina de la fórmula (I) o de la fórmula (IX).
- En el presente documento, el término "polisocianato" abarca compuestos con dos o más grupos isocianato, independientemente de si se trata de diisocianatos monómeros, poliisocianatos oligómeros o polímeros que presentan grupos isocianato con un peso molecular relativamente elevado.
- Como aldiminas de la fórmula (I) son adecuadas las aldiminas anteriormente descritas con detalle de la fórmula (I), las formas de realización respectivamente preferidas de las mismas, en especial las aldiminas de la fórmula (I). En lo que precede se han descrito aldiminas adecuadas de la fórmula (IX).
- Se prefieren composiciones endurecibles que contienen por lo menos un poliisocianato y al menos una aldimina de la fórmula (I'), en especial por lo menos una aldimina de la fórmula (I a) o de la fórmula (I b).
- En una forma de realización la composición endurecible es de un solo componente.
- En el presente documento, la expresión "de un solo componente" se refiere a una composición endurecible en la que la totalidad de los componentes de la composición se almacenan en el mismo recipiente, siendo la temperatura ambiente de almacenamiento estable a lo largo de un prolongado intervalo de tiempo, y por lo tanto las propiedades de uso y de utilización no se modifican, o esencialmente no se modifican, y que se endurece bajo la acción de humedad y/o calor.

La composición endurecible de un solo componente abarca en especial por lo menos un poliisocianato, cuyos grupos isocianato se encuentran especialmente presentes como grupos isocianato bloqueados.

En el presente documento, bajo la designación de "grupo isocianato bloqueado" se entiende un grupo isocianato que mediante la precedente reacción de un grupo isocianato libre con un medio de bloqueo conocido en el estado de la técnica, por ejemplo, un fenol, una cetoxima, un pirazol, una lactama o un diéster de ácido malónico, su reactividad frente a los nucleófilos está reducida en un grado tal que conjuntamente con endurecedores adecuados se muestra estable a temperatura ambiente, y empieza a reaccionar con estos endurecedores recién bajo la acción de calor y/o humedad, en donde el agente de bloqueo se libera en función del tipo o no se libera.

Los poliisocianatos adecuados con grupos isocianato bloqueados pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo, bajo las designaciones comerciales Desmocap[®] 11, 12 y XP 2540 (todos de Bayer), Trixene[®] BI 7641, BI 7642, BI 7770, BI 7771, BI 7772, BI 7774 y BI 7779 (todos de Baxenden), Vestanat[®] B 1358A, 5 B 1358/100 o B 1370 (todos de Degussa), así como Tolonate[®] D2 (de Rhodia), o pueden prepararse haciendo reaccionar de acuerdo con necesidad poliisocianatos con agentes de bloqueo adecuados.

La composición endurecible de un solo componente puede endurecerse por humedad y/o por calor.

Bajo la designación "composición termoendurecible, en este documento se entiende una composición con grupos isocianato bloqueados que al ser calentado a una temperatura adecuada, típicamente en el intervalo de 120 a 200 °C, en casos especiales ya a temperaturas de 80 °C, los grupos isocianato bloqueados se activan en un grado tal que con los endurecedores adecuados se presenta una reticulación y con ello un endurecimiento. Este proceso recibe la denominación de "calcinación" y usualmente tiene lugar después de la aplicación de la composición.

Típicamente, el endurecimiento completo de la composición descrita de un solo componente, tiene lugar por la acción de una combinación de humedad y calor.

En una forma de realización preferida la composición endurecible es de dos componentes.

En el presente documento, mediante la expresión "de dos componentes" se designa una composición endurecible en la que las partes componentes de la composición se encuentran presentes en dos componentes diferentes, que se almacenan en recipientes separados entre sí y cada uno de los cuales es estable bajo condiciones de almacenamiento. Los dos componentes reciben la denominación de componente K1 y de componente K2. Recién poco antes o durante la aplicación de la composición, se mezclan ambos componentes entre sí, a lo cual la composición mezclada se endurece, y el endurecimiento se desarrolla o completa eventualmente recién bajo la acción de humedad y/o de calor.

Se prefieren especialmente las composiciones endurecibles de dos componentes consistentes en un componente K1 y algún componente K2, en donde estas composiciones contienen por lo menos un poliisocianato P y por lo menos una aldimina de la fórmula (I'). Durante su endurecimiento se liberan aldehídos ALD1 que presentan al menos dos grupos hidroxilo, de la fórmula (IV'), que por su parte actúan como endurecedores para el poliisocianato P y se incorporan covalentemente en el polímero originado bajo prolongación de cadena o reticulación.

El componente K1 de la composición endurecible de dos componentes, especialmente preferida, contiene por lo menos un poliisocianato P.

En una forma de realización, como poliisocianato P es adecuado un poliisocianato PI en forma de un di o triisocianato monómero o de un oligómero de un diisocianato monómero o de un derivado de un diisocianato monomérico.

Como di- o triisocianatos monoméricos son apropiados, por ejemplo, los siguientes: 1,4-tetrametilendiisocianato, 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 1,10-decametilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, lisin- y lisinesterdiisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, 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 (= isoforondiisocianato o IPDI), perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetandiisocianato (HMDI o H₁₂MDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, m- y p-xililendiisocianato (m- y p-XDI), m- y p-tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiisocianato (m- y p-TMXDI), bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftalina, isocianato de ácido graso dimérico y trimérico como 3,6-bis-(9-isocianatononil)-4,5-di-(1-heptenil)-ciclohexeno (dimerildiisocianato), α,α,α',α',α"-hexametil-1,3,5-mesitiltriisocianato, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros (TDI), 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI o PMDI polimérico), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftalen-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), dianisidindiisocianato (DADI), 1,3,5-tris-(isocianatometil)-benceno, tris-(4-isocianatofenil)-metano y tris-(4-isocianatofenil)-tiofosfato.

Como poliisocianato PI son particularmente apropiados los oligómeros o derivados de diisocianatos monoméricos, en especial de HDI, IPDI, TDI y MDI. Los tipos asequibles en comercios son en especial HDI-biurettes, por ejemplo, como Desmodur[®] N 100 y N 3200 (Bayer), Tolonate[®] HDB y HDB-LV (Rhodia) y Duranate[®] 24A-100 (Asahi Kasei);

HDI–isocianuratos, por 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); HDI–uretdionas, por ejemplo, como Desmodur[®] N 3400 (Bayer); HDI–iminooxadiazindionas, por ejemplo, como Desmodur[®] XP 2410 (Bayer); HDI–alofanatos, por ejemplo, como Desmodur[®] VP LS 2102 (Bayer); IPDI–isocianuratos, por ejemplo, en solución como Desmodur[®] Z 4470 (Bayer) o en forma sólida como Vestanat[®] T1890/100 (Degussa); TDI–oligómeros, por ejemplo, como Desmodur[®] IL (Bayer); así como isocianuratos mixtos a base de TDI / HDI, por ejemplo, como Desmodur[®] HL (Bayer). Además, son particularmente apropiadas las formas líquidas a temperatura ambiente de MDI (llamado “MDI modificado”), que representan mezclas de MDI con derivados de MDI como, por ejemplo, MDI–carbodiimidias o MDI–uretoniminas o MDI–uretanos, conocidos, por ejemplo, con el nombre comercial de Desmodur[®] CD, Desmodur[®] PF, Desmodur[®] PC (todos de Bayer), así como mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polimérico o PMDI), asequibles con el nombre comercial de Desmodur[®] VL, Desmodur[®] VL50, Desmodur[®] VL R¹⁰, Desmodur[®] VL R²⁰ y Desmodur[®] VKS 20F (todos de Bayer), Isonate[®] M 309, Voranate[®] M 229 y Voranate[®] M 580 (todos de Dow) o Lupranat[®] M 10 R (von BASF).

En la práctica, los poliisocianatos oligómeros anteriormente mencionados PI representan usualmente mezclas de sustancias con diferentes grados de oligomerización y/o estructuras químicas. Es preferible que presenten una funcionalidad NCO media de 2,1 a 4,0 y que contengan en especial grupos isocianurato, iminooxadiazindiona, butenato, biuret, alofanato, carbodiimida, uretonimina u oxadiazintriona. Es preferible que estos polígonos presenten un bajo contenido de diisocianatos monoméricos.

Como poliisocianato PI se prefieren las formas de MDI líquidas a la temperatura ambiente, así como los oligómeros de HDI, IPDI y TDI, en especial los isocianatos.

En otra forma de realización, como poliisocianato P es adecuado un PUP, polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato.

En el documento presente, el término “polímero” abarca por una parte un conjunto de macromoléculas químicamente unitarias, pero que se diferencian en cuanto a grado de polimerización, masa molar y longitud de cadena, que se han producidos mediante una poli reacción (polimerización, poli adición, policondensación). Por otra parte, el concepto abarca también los derivados de un conjunto tal de macromoléculas procedentes de polireacciones, por lo tanto compuestos que se han obtenido mediante reacciones, como por ejemplo adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas dadas de antemano y que pueden ser químicamente unitarios o químicamente no unitarios. El concepto apartada además también los denominados prepolímeros, es decir, preproductos oligómeros, cuyos grupos funcionales participan en el ensamble de macromoléculas.

El concepto “polímero de poliuretano” abarca la totalidad de polímeros que se producen de acuerdo con el denominado procedimiento de poli adición de diisocianato. Esto incluye también tales polímeros que están casi o totalmente exentos de grupos poliuretano. Los ejemplos de polímeros poliuretano abarcan poliéter–poliuretanos, poliéster–poliuretanos, poliéter–poliureas, poliureas, poliéster–poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidias.

Puede obtenerse un polímero de poliuretano PUP que presente grupos isocianato adecuados haciendo reaccionar al menos un polioliol con al menos un poliisocianato.

Como polioles para la preparación de un polímero de poliuretano PUP pueden emplearse por ejemplo los siguientes polioles o mezclas de los mismos:

– polieterpolioles, también denominados 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, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula de arranque como por ejemplo agua, amoníaco, 1,2–etanodiol, 1,2– y 1,3–propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los isómeros de butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol, 1,3– y 1,4–ciclohexandimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidratado, 1,1,1–trimetiloletano, 1,1,1–trimetilolpropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los composiciones anteriormente mencionados. Pueden emplearse tanto polioxialquilenpolioles, que presentan un bajo grado de insaturación (medido según la norma ASTM D–2849–69 e indicado como miliequivalente de insaturación por gramo de polioliol (mEq/g)), preparado por ejemplo con ayuda de los denominados catalizadores complejos de cianuro doble de metal (Catalizadores DMC, Double Metal Cyanide), así como también de polioxialquilenpolioles con un mayor grado de insaturación, preparados por ejemplo con ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos de álcali.

Como polieterpolioles son especialmente adecuados polioxialquilenpolioles y –trioles, en especial polioxialquilenpolioles. Como polioxialquilenpoli– y trioles son especialmente adecuados los polioxietilendi– y trioles, así como los polioxipropilendi– y –trioles.

Se prefieren especialmente los polioxipropilendi– y –trioles con un grado de insaturación inferior a 0,02 mEq/g y un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 30.000 g/mol, así como los polioxipropilendi– y –trioles con un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol. Con “peso molecular” o “peso de mol” se entiende en el presente documento en todo caso el peso molecular medio M_n . Son especialmente adecuados los polioxipropilendi– y –trioles con un grado de

insaturación inferior a 0,02 mEq/g y un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 12.000, en especial entre 1.000 y 8.000 g/mol. Los polieterpolioles de este tipo son comercializados por ejemplo bajo la designación comercial Acclaim[®] de Bayer.

5 También son especialmente adecuados los denominados polioxipropilendioles–trioles terminados en EO". Estos últimos son polioxipropileno–polioxietileno–polioles especiales, que se obtienen por ejemplo alcoxilando polioxipropileno–polioles puros después de terminada la polipropoxilación con óxido de etileno, y que por ello presentan grupos hidroxilo primarios.

– polieterpolioles injertados con estireno–acrilnitrilo o acrilnitrilo–metacrilato de metilo,

10 – poliesterpolioles, también denominados oligoesteroles, preparados según procedimientos conocidos, en especial de la policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o de la policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes di– o polivalentes.

15 Son especialmente apropiados los poliesterpolioles, que están preparados a partir de alcoholes dos– a trivalentes, en especial alcoholes divalentes tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,4–butanodiol, 1,5–pentanodiol, 3–metil–1,5–hexanodiol, 1,6–hexanodiol, 1,8–octanodiol, 1,10–decanodiol, 1,12–dodecanodiol, alcohol 1,12–hidroxiestearílico, 1,4–ciclohexandimetanol, diol de ácido graso dimérico (dimerdiol), neopentilglicoléster del ácido hidroxipiválico, glicerina, 1,1,1–trimetilopropano o mezclas de los alcoholes previamente mencionados, con ácidos di– o tricarboxílicos orgánicos, en especial ácidos dicarboxílicos, o sus anhídridos o ésteres tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladipico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecandicarboxílico, ácido maleico, ácido 20 fumárico, ácido graso dimérico, ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, dimetiltereftalato, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido de ácido trimelítico, o mezclas de los ácidos previamente mencionados, así como poliesterpolioles de lactonas como, por ejemplo, de ϵ –caprolactona e iniciadores como los alcoholes di– o trivalentes previamente mencionados. Los poliesterpolioles particularmente apropiados son poliesterdioles.

25 – policarbonato–polioles, tal como son accesibles por reacción, por ejemplo, de los alcoholes antes mencionados – empleados para la estructuración de los poliesterpolioles– con dialquilcarbonatos como dimetilcarbonato, diarilcarbonatos como difenilcarbonato, o fosgeno.

Son particularmente apropiados los policarbonatodioles.

30 – Como polioles también son apropiados copolímeros de bloque que llevan al menos dos grupos hidroxilo, que presentan al menos dos bloques distintos con estructura de poliéter, poliéster y/o policarbonato del tipo antes descrito.

– poliacrilato– y polimetacrilatopolioles.

35 – grasas y aceites con funcionalidad de polihidroxi, por ejemplo, grasas y aceites naturales, en especial aceite de ricino; o polioles obtenidos por modificación química de grasas y aceites naturales –llamados oleoquímicos–, por ejemplo, los epoxipoliésteres o epoxipoliéteres obtenidos por epoxidación de aceites insaturados y posterior apertura de anillo con ácidos carboxílicos o alcoholes, o polioles obtenidos por hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados; o polioles obtenidos de grasas naturales y aceites por procesos de degradación como alcoholólisis u 40 uzonólisis y posterior unión química, por ejemplo, por transesterificación o dimerización de los productos de degradación así obtenidos o sus derivados. Los productos de degradación apropiados de grasas naturales y aceites son, en especial, ácidos grasos y alcoholes grasos, así como ésteres de ácidos grasos, en especial los ésteres metílicos (FAME), que se pueden derivar, por ejemplo, por hidroformilación e hidrogenación en ésteres de ácidos hidroxigrasos.

45 – Polioles polihidrocarbonados, también denominados oligohidrocarbonoles, tales como, por ejemplo, poliolefinas polihidroxifuncionales, poliisobutilenos, poliisoprenos; copolímeros polihidroxifuncionales de etileno–propileno, etileno–butileno o etileno–propileno–dieno tales como, por ejemplo, de la empresa Kraton Polymers; polímeros polihidroxifuncionales de dienos, en especial de 1,3–butadieno, que se pueden preparar en especial también de la polimerización aniónica; copolímeros polihidroxifuncionales de dienos tales como 1,3–butadieno o monómeros mixtos con dieno y vinilmonómeros como estireno, acrilnitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, isobutileno e isopreno, por ejemplo, copolímeros de acrilnitrilo/butadieno polihidroxifuncionales que se pueden 50 preparar, por ejemplo, a partir de copolímeros de acrilnitrilo/butadieno terminados con carboxilo (asequibles en comercios con el nombre de Hycar[®] CTBN de Noveon) y epóxidos o aminoalcoholes; así como polímeros o copolímeros polihidroxifuncionales hidrogenados de dienos.

55 Estos polioles mencionados 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 media de OH en el intervalo de 1,6 a 3.

Además de estos polioles mencionados, se pueden usar pequeñas cantidades de alcohol di– o polivalentes de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, 1,2–etanodiol, 1,2– y 1,3–propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, tri-

- etilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol isoméricos, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos diméricas tales como, por ejemplo, dioles de ácidos grasos diméricos, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, penta eritrol, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- y polivalentes previamente mencionados, así como mezclas de los alcoholes previamente mencionados en la preparación de un polímero de poliuretano PUP.
- Como poliisocianatos para la preparación de un polímero de poliuretano PUP se pueden usar poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, en especial diisocianatos, por ejemplo, los diisocianatos monoméricos que ya se mencionaron como poliisocianatos PI apropiados, así como oligómeros y polímeros de estos diisocianatos monoméricos, así como cualquier mezcla de estos isocianatos. Se prefieren diisocianatos monoméricos, en especial MDI, TDI, HDI y IPDI.
- La preparación de un polímero de poliuretano PUP tiene lugar de manera y modo conocidos directamente a partir de los poliisocianatos y de los polioles, o mediante procedimientos de aducción escalonados, conocidos también como reacciones de alargamiento de cadena.
- En una forma de realización preferida se prepara el polímero de poliuretano PUP mediante una reacción de por lo menos un poliisocianato y por lo menos un polioliol, en donde los grupos isocianato se hallan presentes en exceso espectrométrico con respecto a los grupos hidroxilo, Es ventajoso que la relación entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo sea de 1,3 a 10, en especial de 1,5 a 5.
- Es ventajosa que la reacción se lleve a cabo a una temperatura a la que los polioles, poliisocianatos, utilizados, y el polímero de poliuretano formado, se hallan presentes en forma líquida.
- El polímero de poliuretano PUP, presenta un peso molecular preferentemente superior a 500 g/mol, en especial un peso molecular entre 1.000 y 30.000 g/mol.
- Por otra parte, el polímero de poliuretano, PUP, presenta preferentemente una funcionalidad de NCO media en el intervalo de 1,8 a 3.
- Finalmente, como poliisocianato P son también adecuadas las mezclas que contienen un polímero de poliuretano PUP y un poliisocianato PO, en especial por una parte las mezclas que contienen un polímero de poliuretano PUP basado en MDI y monómeros y/o MDI polímero, así como por otra parte mezclas que contienen un polímero de poliuretano PUP basado en IPDI e IPDI monómero y/o oligómero.
- El componente K2 de la composición de dos componentes endurecible especialmente preferida, contiene por lo menos una aldimina de la fórmula (I'). Para ello son adecuadas las aldiminas anteriormente descritas de la fórmula (I'), y las respectivas formas de realización preferidas a tal efecto, ya descritas con detalle, en especial las aldiminas de la fórmula (I a) y las aldiminas de la fórmula (I b).
- Se prefieren especialmente las aldiminas de la fórmula (I') con radicales R^{4'} y R^{5'} que conjuntamente presentan dos grupos hidroxilo.
- El componente K2 contiene eventualmente otros compuestos que son reactivos frente a los grupos isocianato, tales como poliaminas, polioles, aminoalcoholes, politioles, u otras aminas bloqueadas.
- Como poliaminas en el componente K2 son adecuadas las poliaminas alifáticas primarias, como ya se han descrito como aminas B² de la fórmula (III b); las poliaminas alifáticas secundarias como por ejemplo, N,N'-dibutil-etilendiamina; N,N'-di-ter-butil-etilendiamina, N,N'-dietil-1,6-hexandiamina, 1-(1-metiletilamino)-3-(1-metiletilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexano (Jefflink[®] 754 de Huntsman), N4-ciclohexil-2-metil-N2-(2-metilpropil)-2,4-pentandiamina, N,N'-dialquil-xililendiamina, bis-(4-(N-alquilamino)-ciclohexil)-metano, poliéter aminas N-alquiladas, por ejemplo, los tipos de Jeffamine[®] SD-231, SD-401, SD-404 y SD-2001 (todos de Huntsman), los productos de la adición de tipo Michael de las poliaminas alifáticas primarias mencionadas como receptores de Michael como diéster de ácido maleico, diéster de ácido fumárico, diéster de ácido citracónico, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico, éster de ácido succínico, diéster de ácido itacónico, diéster de ácido vinilfosfónico, éster de ácido vinilsulfónico, vinilsulfonas, vinilnitrilos, 1-nitroetilenos o productos de condensación de Knoevenagel como por ejemplo, aquellos obtenidos a partir de diésteres de ácido malónico y aldehídos como formaldehído, acetaldehído o benzaldehído; las poliaminas alifáticas con grupos amina primarios y secundarios, como por ejemplo N-butil-1,6-hexandiamina; las poliaminas aromáticas primarias y/o secundarias como por ejemplo, m- y p-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA), 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (MOCA), las mezclas de 3,5-dimetiltio-2,4- y -2,6-toluilendiamina (comercializada como Etacure[®] 300 de Albemarle), las mezclas de 3,5-dietil-2,4- y -2,6-toluilendiamina (DETDA), 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DEA), 3,3',5,5'-tetraetil-2,2'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (M-CDEA), 3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-MIPA), 3,3',5,5'-tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DIPA), 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), 4-amino-N-(4-aminofenil)-bencenosulfonamida, ácido 5,5'-metilendiantranílico, dimetil-(5,5'-metilendiantranilato), 1,3-propilen-bis-(4-aminobenzoato), 1,4-butilen-bis-(4-aminobenzoato), politetrametilenóxido-bis-(4-aminobenzoato) (comercializado como Versalink[®] de Air Products), 1,2-bis-(2-aminofenil)-etano, N,N'-dialquil-p-fenilendiamina,

N,N'-dialquil-4,4'-diaminodifenilmetano, 2-metilpropil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato) y ter-butil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato); así como poliaminas con más de tres grupos amino.

Como polioles en el componente K2 son adecuados los mismos polioles mencionados como adecuados para la preparación de un polímero de poliuretano PUP, así como aquellos alcoholes bi- o polivalentes de bajo peso molecular mencionados precedentemente como adecuados para su utilización conjunta en la preparación de un polímero de poliuretano PUP.

Como amino alcoholes en el componente K2 son adecuados aquellos compuestos que presenten por lo menos un grupo amino primario o secundario y por lo menos un grupo hidroxilo, como por ejemplo las hidroxiaminas alifáticas, que ya fueron anteriormente mencionadas como aminas B¹ adecuadas para la preparación de las aldiminas de la fórmula (I), así como además por ejemplo dietanolamina, 2-(metilamino)etanol, 2-(etilamino)etanol, 2-(butilamino)etanol y 2-(ciclohexilamino)etanol.

Como polioles adecuados en el componente K2 son adecuados por ejemplo los polímeros mercapto-terminados líquidos conocidos bajo la designación comercial Thiokol I[®], por ejemplo, los tipos LP-3, LP-33, LP-980, LP-23, LP-55, LP-56, LP-12, LP-31, LP-32 y LP-2 (Morton Thiokol; por ejemplo, comercializado por SPI Supplies, EE.UU., o por Toray Fine Chemicals, Japón), así como los poliésteres de ácidos tío carboxílicos, por ejemplo pentaeritritoltetramercaptoacetato, trimetilolpropantrimercaptoacetato, glikoldimercaptoacetato, pentaeritritol-tetra-(3-mercaptopropionato), trimetilolpropantri-(3-mercaptopropionato) y glikoldi-(3-mercaptopropionato).

Además de las aldiminas de la fórmula (I') pueden emplearse otras aminas bloqueadas como partes integrantes del componente K2, en especial cetiminas, oxazolidina, enaminas así como otras aldiminas. Tales otras aldiminas pueden obtenerse partiendo de otros aldehídos tales como el aldehído ALD1 anteriormente mencionado de la fórmula (IV'), como por ejemplo el aldehído ALD de la fórmula (IV) que presenta un solo grupo hidroxilo, isobutiraldehído, así como los productos de la esterificación de ácidos carboxílicos, como se han descrito en el documento WO 2004/013088 A¹, en especial los productos de la esterificación de ácido láurico con 3-hidroxi-pivalaldehído. Las cetiminas pueden obtenerse por ejemplo a partir de la conversión de las aminas de la fórmula (III) anteriormente descritas con cetonas. Oxazolidinas adecuadas son en especial las polioxazolidinas, como por ejemplo la polioxazolidina, como por ejemplo el endurecedor OZ (Bayer). Las enaminas pueden obtenerse por ejemplo mediante la conversión de aminas con varios grupos aminos secundarios con aldehídos alifáticos o cicloalifáticos o cetonas, que en el átomo de carbono presentan al menos un átomo de hidrógeno en la posición α con respecto al grupo carbonilo.

En una forma de realización el componente K2 contiene agua. El componente k2 contiene en especial la cantidad de agua necesaria para la hidrólisis de los grupos aldimino y de otros grupos amino bloqueados, o una parte de la misma.

La composición de dos componentes que se puede endurecer de especial preferencia contiene eventualmente otros componentes, en especial excipientes y aditivos usualmente empleados en composiciones, por ejemplo, los siguientes:

– plastificantes, por ejemplo, ésteres de ácido carboxílico como ftalatos, por ejemplo, dioctilftalato, diisononilftalato o diisodecilftalato, adipatos, por ejemplo, dioctiladipato, azelatos y sebacatos, ésteres de ácido fosfórico y sulfónico orgánico o polibutenos;

– polímeros termoplásticos no reactivos tales como, por ejemplo, homo- o copolímeros de monómeros insaturados, en especial del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y (met)acrilatos de alquilo, en especial polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliisobutilenos, copolímeros de vinilacetato de etileno (EVA) y poli- α -olefinas atácticos (APAD);

– disolventes;

– rellenos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo, carbonatos de calcio triturados o precipitados que están revestidos eventualmente con ácidos grasos, en especial estearatos, barito (BaSO₄, también denominado espato pesado), harinas de cuarzo, caolines calcinados, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, ácidos silícicos, en especial ácidos silícicos muy dispersos de procesos de pirólisis, negros de humo, en especial negros de humo preparados en forma industrial (a continuación, mencionado como "negro de humo"), polvos de PVC o esferas huecas;

– fibras, por ejemplo, de polietileno;

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

– catalizadores que aceleran la hidrólisis de las aldiminas, en especial ácidos, por ejemplo, ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido benzoico, ácido salicílico o ácido 2-nitrobenzoico, anhídridos de ácidos carboxílicos orgánicos tales 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 metansulfónico, ácido p-toluensulfónico o ácido 4-dodecilsulfónico, ésteres de ácido sulfónico, otros ácidos orgánicos o inorgánicos, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácidos previamente mencionados;

- catalizadores que aceleran la reacción de los grupos isocianato, por ejemplo, compuestos de organoestaño como acetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño y dilaurato de dioctilestaño, compuestos de bismuto como trioctoato de bismuto y tris(neodecanoato) de bismuto, y compuestos que contienen grupos amino terciarios tales como éter 2,2'-dimorfolinodietílico y 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano;
- modificadores de la reología tales como, por ejemplo, espesantes o agentes tixotrópicos, por ejemplo, compuestos de urea, ceras de poliamida, bentonitas o ácidos silícicos pirógenos;
- diluyentes reactivos y reticulantes, por ejemplo, diisocianatos monoméricos, así como oligómeros y derivados de estos poliisocianatos, aductos de poliisocianatos monoméricos con polioles de cadena corta, así como dihidrazida de ácido adípico y otras dihidrazidas, así como poliisocianatos con grupos isocianato en bloque tal como se mencionaron previamente;
- aminas en bloque, por ejemplo, en forma de cetiminas, oxazolidinas, enaminas u otras aldiminas;
- agentes de secado tales como, por ejemplo, tamices moleculares, óxido de calcio, isocianatos altamente reactivos como isocianato de p-tosilo, ésteres de ácido ortofórmico, alcoxisilanos como tetraetoxisilano;
- organoalcoxisilanos, de ahora en más también mencionados "silanos" tales como, por ejemplo, epoxisilanos, (met)acrilisilanos, isocianatosilanos, vinilsilanos, carbamatosilanos, alquilsilanos, S-(alquilcarbonil)-mercaptosilanos y aldiminosilanos, así como formas oligoméricas de estos silanos;
- estabilizantes contra calor, radiación de luz y UV;
- sustancias ignífugas;
- sustancias tensioactivas tales como, por ejemplo, reticulantes, diluyentes, agentes de aireación o antiespumantes;
- biocidas tales como, por ejemplo, alguicidas, fungicidas o sustancias que inhiben el crecimiento de hongos.

Es ventajoso tener en cuenta al usar estos otros componentes que no perjudiquen fuertemente la estabilidad en almacenamiento de cada componente K1 o K2 de la composición. En caso de que haya tales aditivos como componente K1, se ha de tener en cuenta que durante el almacenamiento no provoquen la reticulación de los grupos isocianato en un grado significativo. En especial, esto implica que los aditivos utilizados de esta manera no deberían tener agua o a lo sumo deberían tener trazas de agua. Puede ser conveniente secar química o físicamente ciertos aditivos antes de la incorporación en el componente K1.

En el caso del componente K2, son posibles, además de ellos, adicionalmente otros excipientes y aditivos que, junto con grupos isocianato libres, no son estables o sólo son estables poco tiempo en almacenamiento. En especial, son catalizadores como: compuestos de zinc, manganeso, hierro, cromo, cobalto, cobre, níquel, molibdeno, plomo, calcio, mercurio, antimonio, vanadio, titanio, circonio o potasio, como acetato de zinc (II), 2-etilhexanoato de zinc (II), laurato de zinc (II), oleato de zinc (II), naftenato de zinc (II), acetilacetato de zinc (II), salicilato de zinc (II), 2-etilhexanoato de manganeso (II), 2-etilhexanoato de hierro (III), acetilacetato de hierro (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), naftenato de cobalto (II), 2-etilhexanoato de cobalto (II), 2-etilhexanoato de cobre (II), naftenato de níquel (II), neodecanoato de fenilmercurio, acetato de plomo (II), 2-etilhexanoato de plomo (II), neodecanoato de plomo (II), acetilacetato de plomo (II), lactato de aluminio, oleato de aluminio, acetilacetato de aluminio (III), bis-(etilacetatoacetato) de diisopropoxititanio, bis(etilacetatoacetato) de dibutoxititanio, bis-(acetilacetato) de dibutoxititanio, acetato de potasio, octoato de potasio; aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, N-etil-diisopropilamina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, pentametil-dietilentriamina y homólogos superiores de ellos, N,N,N',N'-tetrametil-propilendiamina, pentametil-dipropilentriamina y homólogos superiores de ellos, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexandiamina, bis-(dimetilamino)-metano, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metil-diciclohexilamina, N,N-dimetil-hexadecilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dimetil-2-feniletilamina, tris-(3-dimetilaminopropil)-amina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU), 1,5diazabicyclo[4,3,0]non-5-eno (DBN), N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis-(dimetilaminoetil)-piperazina, 1,3,5-tris-(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, bis-(2-dimetilaminoetil)-éter; compuestos aromáticos nitrogenados tales como 4-dimetilamino-piridina, N-metilimidazol, N-vinilimidazol o 1,2-dimetilimidazol; amidinas y guanidinas tales como 1,1,3,3-tetrametilguanidina; aminas terciarias que contienen átomos de hidrógeno activos tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 3-(dimetilamino)-propil-diisopropanolamina, bis-(3-(dimetilamino)-propil)-isopropanolamina, bis-(3-dimetilaminopropil)amina, 3-(dimetilamino)-propilurea, bases de Mannich de fenoles tales como 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol o 2,4,6-tris-(3-(dimetilamino)-propilaminometil)-fenol, imidazoles tales como, por ejemplo, N-hidroxi-propilimidazol o N-(3-aminopropil)imidazol, así como productos de alcoxilación y polialcoxilación de estos compuestos, por ejemplo, dimetilaminoetoxietanol; compuestos de amonio orgánicos tales como hidróxido de benciltrimetilamonio o aminas terciarias alcoxiladas; los llamados catalizadores de acción retardada que representan modificaciones de los conocidos catalizadores de metal o amina, como producción de reacción de aminas terciarias y ácidos carboxílicos o fenoles, por ejemplo, de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano o

DBU y ácido fórmico o ácido acético; así como combinaciones de los compuestos mencionados, en especial de compuestos metálicos y aminas terciarias.

Es preferible que la composición contenga por lo menos un catalizador en la forma de un compuesto metalorgánico y/o una amina terciaria, en especial un ácido carboxílico o sulfónico orgánico.

5 La preparación de ambos componentes K1 y K2 tiene lugar por separado entre sí, para el componente K1 bajo exclusión de la humedad. Ambos componentes, K1 y K2, separados entre sí son estables bajo condiciones de almacenamiento, es decir es posible conservar ambos en un envase o disposición adecuados, como por ejemplo un barril, una bolsa, un cubo (balde), un cartucho o una botella, antes de su utilización, de varios meses a uno o más años, sin que sus correspondientes propiedades se modifiquen en una amplitud que sea relevante para su utilización.

10 Para la utilización de la composición de dos componentes se mezclan ambos componentes K1 y K2 entre sí. En este caso debe prestarse atención a que la relación de mezclado se elija de manera tal que los componentes que reaccionan con los grupos isocianato se hallen presentes en una relación adecuada con respecto a los grupos isocianato del componente K1. En especial, la relación es de 0,1 a 1,1, preferentemente de 0,5 a 0,95, más preferentemente de 0,6 a 0,9 equivalente de la suma de los grupos hidroxilo, grupos amino, grupos mercapto y grupo amino, presentes, por cada equivalente de grupos isocianato, en donde los grupos amino protegidos en forma de grupos oxazolidino se calculan con el doble de su valor. Durante el endurecimiento los grupos isocianato excedentes reaccionan con la humedad, en especial con la humedad del aire.

15 El mezclado de ambos componentes K1 y K2 tiene lugar mediante un procedimiento adecuado, por ejemplo mediante una mezcladora estática. El mezclado puede efectuarse de manera continua o de a lotes. Seguidamente se aplica la composición mezclada sobre un sustrato, eventualmente mediante un medio adecuado para la aplicación. Al respecto debe prestarse atención a que no transcurra demasiado tiempo entre el mezclado de los componentes y la aplicación, ya que en caso de una fuerte reacción preliminar de los componentes de la composición mezclada antes de la aplicación es posible que se destruya la función de la composición endurecida, por ejemplo debido a que la adherencia sobre el sustrato se desarrolle solamente de manera insuficiente o con retardo; el máximo intervalo de tiempo, dentro del cual debería aplicarse la composición mezclada, es el denominado "tiempo en maceta".

20 Después del mezclado de los componentes K1 y K2 empieza el endurecimiento. Los grupos amino empiezan a reaccionar de la manera ya descrita con los grupos isocianato, en cuanto entran en contacto con el agua. O bien el agua ya se encuentra presente en la composición mezclada – por el hecho de que era una parte componente del componente K2 – o por el hecho de que se la había añadido a la composición antes o durante el mezclado de ambos componentes K1 y K2–, o bien el agua se difunde en forma de humedad aérea en la composición mezclada. En este último caso la reacción de los grupos aldimino con los grupos isocianato tiene lugar de fuera hacia dentro, paralelamente con la penetración de la humedad del aire hacia el interior de la composición. Como ya se describió, no es necesario que la reacción de los grupos isocianato con los grupos aldimino tenga lugar por intermedio de grupos amino libres, sino que también puede tener lugar por intermedio de etapas intermedias de la reacción de hidrólisis. De la misma manera se liberan los grupos reactivos desde las otras aminas bloqueadas eventualmente presentes en la composición. Por otra parte, después del mezclado de los componentes K1 y K2, los grupos hidroxilo, mercapto y amino presentes en la composición reaccionan con los grupos isocianato. Los grupos hidroxilo presentes en los radicales R⁴ y R⁵ pueden reaccionar con los grupos isocianato antes, durante o después de la liberación formal del aldehído ALD1. Como resultado de estas reacciones, la composición mezclada se reticula y finalmente se endurece en forma de un material sólido.

30 El endurecimiento de las composiciones endurecibles descritos tiene lugar por lo general en la formación de burbujas, también en caso de un endurecimiento a alta velocidad. Es posible influir sobre la velocidad del endurecimiento mediante catalizadores de formas y cantidades diferentes eventualmente presentes, por intermedio de la temperatura reinante durante el endurecimiento así como mediante la humedad del aire o bien mediante la cantidad de agua añadida.

35 Las composiciones endurecibles presentan una serie de ventajas.

40 Las aldiminas de la fórmula (I') contienen subgrupos aldimino estéricamente impedidas, no tautomerizables en forma de grupos enamino. Dichos grupos aldimino reaccionan en presencia de agua formalmente en forma de grupos amino primarios, estando su reactividad fuertemente disminuida en comparación con los correspondientes grupos amino primarios libres, por lo que tales sistemas presentan una velocidad de endurecimiento muy manipulable.

45 La presencia de aldiminas impide la reacción directa generadora de dióxido de carbono (CO₂) de los grupos isocianato con la humedad, que ya se encuentra presente en la composición o que ingresa en la composición después de la aplicación, y con ello reprime en amplia medida la formación de burbujas de gas indeseables durante el endurecimiento de la composición.

55 Por otra parte, por su parte los aldehídos ALD1 de la fórmula (IV') liberadas desde las aldiminas de la fórmula (I') actúan como endurecedores, ya que llevan en los radicales R⁴ y R⁵ por lo menos dos grupos hidroxilo y por ello reaccionan con los grupos isocianato bajo alargamiento de cadena o reticulación del polímero poliuretano originado,

y no causan la rotura de cadenas. La incorporación covalente que tiene lugar de esta manera, del aldehído ALD1 en el polímero, es especialmente útil, ya que impide los problemas que los aldehídos no incorporados podrían ocasionar en la composición endurecida, como en especial retracción, olores desagradables, exudaciones o disminución de la resistencia mecánica y de la durabilidad.

- 5 Por otra parte, debido a su contenido en grupos amino terciaria pueden la aldminas de la fórmula (I') ejercer una acción catalítica sobre la reacción de los grupos isocianato y de esta manera acelerar el endurecimiento. Esta acción aceleradora se refuerza adicionalmente por el hecho de que los grupos amino terciarios están localizados en la parte aldehído de las aldminas, es decir, después de su hidrólisis en los aldehídos ALD1 liberados. Sin embargo, en este caso es ventajoso que el carácter básico de estos grupos amino terciarios es relativamente bajo, ya que las aminas terciarias fuertemente básicas perturban la hidrólisis de los grupos almidino por catálisis ácida y/o pueden acelerar en sobremedida la reacción directa de los grupos isocianato con agua, lo que podrían originar un endurecimiento insuficiente. Los grupos amino terciaria están localizados en la parte aldehído de las aldminas de la fórmula (I') y durante el endurecimiento se incorporan covalentemente en el polímero por medio de la reacción de los grupos hidroxilo con los grupos isocianato. Después de la incorporación en el polímero se reduce esencialmente la actividad catalítica de los grupos amino terciarios debido a su restringida movilidad, lo que puede ser ventajoso para la durabilidad del material.

Los grupos aldehído originados durante la hidrólisis se conservan durante el endurecimiento y por medio de las reacciones descritas se incorporan covalentemente en el polímero originado. Si se desea es posible utilizarlos para reacciones complementarias ulteriores.

- 20 Otra ventaja de las composiciones descritas consiste en el olor, comparativamente reducido, de las aldminas de la fórmula (I') descritas y de los aldehídos ALD1. Por ello las composiciones presentan antes, durante o después del endurecimiento un olor nulo o solamente reducido.

- 25 Las utilizaciones preferidas de las composiciones endurecibles arriba descritas abarcan materiales adhesivos, materiales sellantes, masas de relleno, revestimientos, revestimientos de pisos, pinturas, aplicaciones sobre superficies, lacas, materiales de imprimación y espumas. Seguidamente se describen brevemente algunas aplicaciones individuales.

- 30 En una forma de realización preferida se utiliza una de las composiciones endurecibles descritas como material adhesivo o sellante. En esta utilización, la composición endurecible contiene ventajosamente un material de relleno, en donde dicho material de relleno influye tanto sobre las propiedades reológicas de la composición no endurecida como también sobre las propiedades mecánicas y la aptitud superficial de la composición endurecida. Entre los materiales de relleno adecuados figuran los materiales de relleno inorgánicos e inorgánicos anteriormente mencionados. Se prefiere hollín, carbonato de calcio, caolín calcinado, ácidos silícicos altamente dispersos, PVC en polvo así como materiales de relleno inhibidores de las llamas como hidratos o hidróxidos, en especial hidróxido de aluminio. El contenido en material de relleno se halla en especial en el intervalo de 10 a 70% en peso, preferentemente de 20 a 60% en peso, referido a la totalidad de la composición. Puede ser ventajoso aplicar una mezcla de diferentes materiales de relleno.

- 40 Por otra parte, en el caso de utilizársela como material adhesivo o sellante la composición endurecible contiene preferentemente por lo menos uno de los catalizadores anteriormente mencionados, en donde la hidrólisis de los grupos amino acelera relativamente la reacción de los grupos isocianato. Son especialmente adecuados las mezclas de ácidos orgánicos con un compuesto metal orgánico o un complejo de metales, de un compuesto que contiene ácido orgánico y un grupo amino terciario, o mezclas de ácidos orgánicos, un compuesto metal orgánico o un complejo de metales, y un compuesto que contiene un grupo amino terciario. Un contenido típico en catalizadores es de 0,05 a 2 % en peso referido a la totalidad de la composición, siendo evidente para la persona con pericia en la especialidad cuáles son las cantidades que deben emplearse racionalmente para cuáles catalizadores.

- 45 De la manera anteriormente descrita se prepara y aplica un material adhesivo o de sellado.

- 50 Entre las aplicaciones adecuadas de un material adhesivo figura por ejemplo el encolado de partes constructivas en construcciones elevadas y en profundidad de obras civiles o durante la fabricación o reparación de artículos industriales o de artículos de consumo, en especial de ventanas, máquinas de uso doméstico, o medios de transporte tales como vehículos de motor utilizados en vías acuáticas o en caminos terrestres, preferentemente automóviles, autobuses, camiones, trenes o barcos, así como el encolado de artículos de la industria de los muebles, textiles o envases, o el sellado de juntas, costuras o espacios huecos en la preparación o reparación industrial, o en construcciones elevadas y en profundidad de obras civiles.

- 55 Entre las aplicaciones adecuadas de un material sellante se encuentra por ejemplo el sellado de una construcción de obra civil, en especial las juntas en construcciones elevadas o en profundidad, o el sellado de una parte de una construcción, por ejemplo una ventana o un piso, o el sellado de un artículo industrial como por ejemplo una máquina de uso doméstico o un medio transporte, en especial un vehículo de motor para utilizar sobre el agua o sobre un camino, o para una parte del mismo.

Típicamente, en estado endurecido, el material adhesivo o sellante presenta propiedades elásticas.

- En una forma de realización preferida se utiliza una de las composiciones endurecibles descritas, como revestimiento. En esta utilización es ventajoso que la composición endurecible contenga por lo menos un material de relleno, y dicho material de relleno influye tanto sobre las propiedades reológicas de la composición no endurecida como también sobre las propiedades mecánicas y sobre la aptitud superficial de la composición endurecida. Son adecuados los materiales de relleno inorgánicos e inorgánicos anteriormente mencionados. Se prefieren carbonato de calcio, barita y harinas de cuarzo, así como también materiales de relleno que inhiben las llamas tales como hidratos o hidróxidos, en especial hidróxido de aluminio. El contenido en materia de rellenos se halla en especial en el intervalo de 10 a 70 % en peso, preferentemente de 20 a 60% en peso, referido a la totalidad de la composición. Puede ser ventajoso emplear una mezcla de diversos materiales de relleno.
- Por otra parte, en su utilización como revestimiento o recubrimiento la composición endurecible contiene preferentemente por lo menos un catalizador. En este aspecto son adecuados los mismos catalizadores en las mismas cantidades como ya se mencionó como componentes adecuados para materiales adhesivos y sellantes.
- Por otra parte, en su utilización como revestimiento o recubrimiento la composición endurecible contiene de manera ventajosa por lo menos otro de los materiales auxiliares y aditivos anteriormente mencionados, especialmente seleccionados del grupo que abarca pigmentos, disolventes, agentes de escurrimiento, agentes antiespumantes y estabilizadores.
- Los disolventes adecuados son por ejemplo cetonas como acetona, metil etil cetona, metil isobutilcetona, diisobutilcetona y óxido de mesitilo, así como cetonas cíclicas como ciclo hexanona y metil ciclo hexanona; los ésteres tales como metilacetato, etilacetato, propilacetato, butilacetato, ter-butilacetato, formiato, 5 propionato o malonato; los éteres tales como cetoéter, esteréteres y dialquiléteres como diisopropiléter, dietiléter, dibutiléter, metil-ter-butiléter, dietilenglicoldietiléter, así como etilenglicoldietiléter; los hidrocarburos alifáticos y aromáticos como toluol, xilol, heptano, octano, y las fracciones de petróleo tales como nafta, White Spirit, éter de petróleo o bencina; los hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno; así como los lactamos N-alquilados como, por ejemplo, N-metilpirrolidona, N-ciclohexilpirrolidona o N-dodecilpirrolidona. El contenido en disolventes se encuentra en especial en el intervalo de 0 a 30 % en peso, preferentemente de 0 a 20 % en peso, referido a la totalidad de la composición.
- Se prepara y aplica un recubrimiento o revestimiento de la manera anteriormente descrita. Es preferible que presente una consistencia fluida con buenas propiedades de escurrimiento. De esta manera es fácil aplicarlo como revestimiento autoescurrible sobre superficies predominantemente planas, por ejemplo, un contrapiso. Ambos componentes, K1 y K2, son mezclados entre sí de manera adecuada antes de la aplicación, y se aplica la composición mezclada dentro del tiempo de pote.
- La aplicación de la composición endurecible en forma de revestimiento o recubrimiento tiene típicamente lugar mediante colada o vertido sobre el contrapiso a ser revestido o recubierto y se distribuye uniformemente en estado líquido con ayuda de por ejemplo una rasqueta o canalón dentado. Adicionalmente es posible uniformar y desairear el material mediante un rodillo provisto de púas. Sin embargo, es también posible una aplicación mecánica, por ejemplo mediante una aplicación de rociado.
- Un contrapiso adecuado, sobre el cual se aplica típicamente la composición, abarca por ejemplo hormigón, cemento, asfalto, acero, madera, cerámica o un material sintético, siendo posible tratar preliminarmente el contrapiso mediante limpieza, cepillado o mediante chorros de arena, y/o pudiendo el mismo presentar una primera capa de base. En calidad de materiales de base se recurre por ejemplo a soluciones de agentes de adherencia o imprimadores.
- En el presente documento, bajo el término "imprimación" se entiende una composición adecuada como aplicación preliminar sobre una superficie, que además de materiales volátiles no reactivos y opcionalmente aditivos sólidos contiene por lo menos un polímero y/o por lo menos una sustancia con grupos reactivos y que tiene la capacidad, al aplicárselo sobre un sustrato, de endurecer de manera de formar una película sólida de buena adherencia que constituye una capa con una espesor que típicamente es de por lo menos 5 μm , originándose el endurecimiento sea solamente por la evaporación de los materiales volátiles no reactivos, como por ejemplo disolventes o agua, o en virtud de una reacción química, o gracias a una combinación de estos factores, y que permite obtener una buena adherencia para una capa aplicada posteriormente, por ejemplo, una capa de material adhesivo o sellante.
- En el caso de un piso recubierto terminado se trata frecuentemente de una estructura consistente en diversas capas distintas. Una estructura típicamente puede empezar por ejemplo con una denominada primera capa o capa de base, cuya función es la preparar el contrapiso para el revestimiento de poliuretano. Seguidamente se aplica por ejemplo la composición descrita que en estado endurecido presenta típicamente propiedades elásticas, en donde este objetivo puede lograrse en función de la aptitud del contrapiso y de capas de espesor adecuado, mediante una o varias etapas de trabajo. Para cada capa se aplica usualmente una capa con un espesor de 0,5 a 3 mm, en especial de 0,5 a 2 mm. Finalmente es posible aplicar seguidamente un denominado sellado que en forma de una capa delgada, por ejemplo, con un espesor de unos pocos micrómetros a unas decenas de milímetros, que influye otra vez sobre la aptitud superficial del contrapiso. Al respecto puede tratarse de un sellado transparente o de un sellado pigmentado.

El revestimiento o recubrimiento puede aplicarse de manera ventajosa en el ámbito interior o exterior de un edificio o de una obra civil, por ejemplo, como revestimiento de pisos en ambientes interiores tales como oficinas, naves industriales, gimnasias, o en espacios refrigerados, o en ambientes exteriores tales como balcones, terrazas, puentes, cubiertas de estacionamiento, y en lugares deportivos y para juegos.

5 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para encolar un sustrato S1 a un sustrato S2, que abarca los siguientes pasos.

I) aplicación de una composición endurecible anteriormente descrita, sobre un sustrato S1;

ii) puesta en contacto de la composición aplicada con un sustrato D2 dentro del tiempo de apertura de la composición;

10 o

i') aplicación de una composición anteriormente descrita sobre un sustrato S1 o sobre un sustrato S2;

ii') puesta en contacto de la composición aplicada entre sí dentro del tiempo de apertura de la composición;

consistiendo el sustrato S2 en un mismo material, o en material distinto, que el del sustrato S1.

15 Otro aspecto de la presente invención se refiere un procedimiento para sellar. Dicho procedimiento abarca el paso siguiente:

i''') aplicación de una composición endurecible anteriormente descrita entre un sustrato S1 y un sustrato S2, de manera tal que la composición se halla en contacto con el sustrato S1 y con el sustrato S2;

consistiendo el sustrato S2 en un mismo material, o en material distinto, que el del sustrato S1.

Habitualmente se introduce el material sellante a presión en una denominada junta.

20 Otro aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento para recubrir o revestir un sustrato S1. Dicho procedimiento abarca el paso siguiente:

i''''') aplicación de una composición endurecible anteriormente descrita sobre un sustrato S1 dentro del tiempo de aberturas de la composición.

25 En estos tres procedimientos, como sustratos S1 y S2 adecuados se consideran por ejemplo sustratos inorgánicos tales como vidrio, cerámica de vidrio, hormigón, mortero, ladrillo, mayólicas y azulejos, yeso y pieles naturales como granito o mármol; metales o aleaciones tales como aluminio, acero, metales de colores, metales cincados; sustratos orgánicos tales como cuero, telas, papel, madera, maderas trabajadas unidas entre sí mediante resina, materiales compuestos de resina y tela, materiales sintéticos como cloruro de polivinilo (PVC duro y blando), copolímeros ABS (acrilonitrilo-butadieno-estirolo), SMC (compuestos para moldeo de láminas), PC (policarbonato), PA (poliamida), poliéster, PMMA, poliéster, resinas epóxicas, PUR (poliuretano), POM (polioximetileno), PO (poliolefina), en especial polietileno (PE) o PP (polipropileno) tratado superficialmente con plasma, corona o llamas, copolímero EPM (etileno/propileno) y terpolímeros EPDM (etileno/propileno-dieno), sustratos revestidos como metales o aleaciones recubiertos de polvo; así como pinturas y lacas, en especial lacas para automóviles.

30 En caso de necesidad es posible tratar preliminarmente los sustratos antes de la aplicación de la composición. Tales tratamientos preliminares abarcan en especial procedimientos de limpieza físicos y/o químicos, por ejemplo, amolado, chorros de arena, cepillado o similar, o tratamiento con agentes de limpieza o disolventes o la aplicación de un agente promotor de la adherencia, una solución de agente promotor de la adherencia o un imprimador.

En el caso de una composición de dos componentes se mezclan ambos componentes K1 y K2 entre sí poco antes de la aplicación.

40 En el caso de una composición termoendurecida se trata térmicamente la composición aplicada seguidamente sobre la parte encolada, sellada o sobre el revestimiento, para lo cual se la calienta a una temperatura adecuada.

La aplicación de la composición endurecible puede tener lugar en un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, es posible aplicar la composición a temperatura ambiente, lo que es típico para un material adhesivo o para un material sellante. Sin embargo, también es posible aplicar la composición a temperaturas más bajas así como también a temperaturas más elevadas. Este último caso es especialmente ventajoso cuando la composición contiene componentes de elevada viscosidad o fundibles, como se encuentran típicamente presentes en materiales encolables en estado de fusión, por ejemplo materiales de encolado por fusión en caliente (Warm-Melt) o materiales de encolado por fusión a temperatura elevada (Hot-Melt). Para los Warm-Melts las temperaturas de aplicación se hallan por ejemplo en el intervalo de 40 a 80 °C, y en el caso de los Hot-Melts se hallan usualmente en el intervalo

50 de 85 a 200 °C.

De estos procedimientos para el encolado, sellado o revestimiento o bien a partir de la utilización de las composiciones descritas como materiales adhesivos, sellantes, masas de relleno, revestimientos y recubrimientos, recubrimientos de pisos, pinturas, lacas, cebadores o espuma, se origina un artículo.

- 5 En especial, este artículo es una obra civil, en especial una obra civil de tipo construcción en altura o en profundidad, 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 para circular sobre agua o sobre caminos, preferentemente un automóvil, un autobús, un camión, un tren o un barco, o una parte componente de un medio de transporte, o un artículo de la industria mobiliaria, textil o de empaques.

Ejemplos

10 1. Descripción de los métodos de medición

La viscosidad se midió mediante un viscosímetro de cono-placa termoestabilizado Physica UM (diámetro de bolilla 20 mm, ángulo del cono 1 grado, separación entre la punta del cono y la placa 0.05 mm, velocidad del corte de 10 a 1000 s⁻¹).

- 15 El contenido en amina, es decir el contenido total en grupos amino libres y grupos amino bloqueados (grupos aldímico) en las uniones preparadas, se determinó mediante medición de titración (con HClO₄ en ácido acético glacial, contra violeta cristal), y en todos los casos se ha expresado como mmol/kg.

El valor pKa para los ácidos conjugados de una base de Mannich se determinó de manera aproximada mediante el potencial de semineutralización durante la titulación potenciométrica de aproximadamente 1 mmol de base de Mannich en 50 ml de agua con HCl 0,1N.

- 20 Los espectros de infrarrojo se midieron mediante un aparato FR-IR 1600 de Perkin-Elmer como película no diluida sobre una unidad de medición ATM con cristal de ZnSe; las bandas de absorción se han consignado en forma de números de ondas (cm⁻¹) (ventana de la medición: 4.000-650 cm⁻¹); la sigla sh indica una banda que aparece como un resalto; la sigla br se refiere a una banda ancha.

- 25 El GC/MS fue llevado a cabo bajo las condiciones siguientes: columna Optima-5-MS, 30 m x 0,25 mm, espesor de película 0,5 µm; gradiente de calentamiento 15 °C/min de 60 °C a 320 °C, a continuación se mantuvo durante 15 min. a 320 °C; gas portador He, 14 psi; Corte 15 ml/min; método de ionización EI⁺. Para la cromatografía de gas se indica el tiempo de retención de la señal del producto (t_R). Para el espectro de masas se indica solamente del pico más grande (en forma de m/z); la intensidad relativa (expresada en %) y, cuando posible, un ordenamiento tentativo del fragmento molecular, figuran entre corchetes.

30 2. Preparación de los aldehídos 3-(N-bis(2-hidroxietil)amino)-2,2-dimetil-propanal

- En un matraz redondo, se dispusieron bajo una atmósfera de nitrógeno 83,4 g (1,00 mol) de formaldehído acuoso al 36% y 75,7 g (1,05 mol) de isobutiraldehído. Bajo buena agitación y enfriamiento con hielo, se vertieron gota a gota a partir de un embudo de goteo lentamente 105,1 g (1,00 mol) de dietanolamina, teniendo en cuenta que la temperatura de la mezcla de reacción no superara los 20 °C. Después de realizar la adición, se dejó agitar durante una hora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción clara incolora obtenida se agitó en baño de aceite a 80 °C durante 2 horas a reflujo, se enfrió hasta temperatura ambiente y los componentes volátiles se destilaron en vacío de chorro de agua a 80 °C. Se obtuvieron 181,2 g (96% del teórico) de producto crudo como aceite amarillento claro que presentaba un contenido de amina de 5,40 mmol de N/g y una viscosidad de 23,7 Pa·s a 20 °C. El producto crudo contenía, además de 3-(N-bis(2-hidroxietil)amino)-2,2-dimetil-propanol, pequeñas proporciones de 3-hidroxi-2,2-dimetil-propanal, N-(2-hidroxietil)-oxazolidina y N-(2-hidroxietil)-2-isopropil-oxazolidina (después del ensayo de GC/MS).

pKa ≈ 7,1.

IR: 3358br (OH), 2950, 2929sh, 2913, 2870, 2830, 2719sh br (CHO), 1721 (C=O), 1464, 1391, 1359, 1302br, 1206, 1147, 1078sh, 1037, 966, 940, 920, 883, 786.

- 45 GC/MS: t_R = 10,3 min; espectro de masa: 189 (2, [M]⁺), 172 (3, [M-OH]⁺), 158 (11, [M-CH₂OH]⁺), 128 (4), 118 (100, [M-C(CH₃)₂CHO]⁺), 116 (15), 102 (6), 98 (5), 88 (2, [118-CHOH]⁺), 88 (72), 86 (21), 74 (50), 56 (51).

3-(N-Bis(2-hidroxi-2-metiletil)amino)-2,2-dimetil-propanal

- 50 En las mismas condiciones que como se describió con anterioridad para la preparación de 3-(N-bis(2-hidroxietil)amino)-2,2-dimetil-propanol, se hicieron reaccionar 83,4 g (1,00 mol) de formaldehído acuoso al 36% con 75,7 g (1,05 mol) de isobutiraldehído y 133,2 g (1,00 mol) de diisopropanolamina y se elaboraron. Se obtuvieron 199,4 g (92% del teórico) de producto crudo como aceite amarillento claro que presentaba un contenido de amina de 4,87 mmol de N/g y una viscosidad de 8,2 Pas a 20 °C. El producto crudo contenía, además de 3-(N-bis(2-hidroxi-2-metiletil)amino)-2,2-dimetil-propanol, pequeñas proporciones de 3-hidroxi-2,2-dimetil-propanal, N-(2-hidroxi-2-metiletil)-oxazolidina y N(2-hidroxi-2-metiletil)-2-isopropil-oxazolidina (después del ensayo de GC/MS).

pKa ≈ 7,1.

IR: 3392br (OH), 2966, 2933, 2872, 2818, 2719sh br (CHO), 1722 (C=O), 1461, 1409, 1375, 1328, 1274, 1209, 1158, 1130, 1090sh, 1055, 1028sh, 978, 945, 914, 891, 864, 839, 818, 786.

5 GC/MS: t_R = 10,3 min; espectro de masa: 217 (3, [M]⁺), 172 (30, [MCH(CH₃)OH]⁺), 146 (44, [M-C(CH₃)₂CHO]⁺), 144 (21), 130 (6), 126 (6), 116 (7), 114 (10), 102 (100, [146-C(CH₃)OH]⁺), 100 (18), 88 (16), 70 (38).

3. Preparación de las aldiminas

Ejemplo 1: aldimina A-1

10 En un matraz redondo, se dispusieron bajo una atmósfera de nitrógeno 68,2 g de polieterdiamina (polioxipropilendiamina con un peso molecular medio de aproximadamente 240 g/mol; Jeffamine[®] D-230, Huntsman; contenido de amina de 8,29 mmol de N/g) y se pesaron 117,6 g de 3-(N-bis(2-hidroxietil)amino)-2,2-dimetilpropanal y la mezcla se agitó durante una hora a temperatura ambiente. Luego se eliminaron los componentes volátiles al vacío (10 mbar, 80 °C). Rendimiento: 177,1 g de un aceite amarillo claro con un contenido de amina de 6,78 mmol de N/g y una viscosidad de 9,8 Pa·s a 20 °C.

15 IR: 3391 br (OH), 2964, 2926, 2868, 1662 (C=N), 1469, 1456sh, 1392sh, 1373, 1294, 1106sh, 1049, 1004sh, 926, 903, 877.

Ejemplo 2: aldimina A-2

20 En las mismas condiciones, tal como se describieron en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 27,2 g de isoformondiamina (Vestamin[®] IPD, Degussa; contenido de amina 11,67 mmol de N/g) y 71,8 g de 3-(N-bis(2-hidroxietil)amino)-2,2-dimetilpropanal. Rendimiento: 93,2 g de una miel amarilla clara con un contenido de amina de 7,66 mmol de N/g y una viscosidad de 150 Pa·s a 20 °C.

IR: 3393br (OH), 2962, 2926, 2898, 2868, 2837, 2818, 1662 (C=N), 1459, 1408, 1373, 1364, 1333, 1273, 1159, 1133, 1116sh, 1058, 1003, 976sh, 945, 909, 891 sh, 864, 838.

Ejemplo 3: aldimina A-3

25 En las mismas condiciones, tal como se describió en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 37,7 g de polieterdiamina (polioxipropilendiamina con un peso molecular medio de aproximadamente 240 g/mol; Jeffamine[®] D-230, Huntsman; contenido de amina 8,29 mmol de N/g) y 70,6 g de 3-(N-bis(2-hidroxietil)amino)-2,2-dimetilpropanal. Rendimiento: 103,4 g de un aceite claro amarillo amarronado con un contenido de amina de 6,26 mmol de N/g y una viscosidad de 4,0 Pa·s a 20 °C.

30 IR: 3419br (OH), 2965, 2925, 2918, 2868, 2822sh, 1662 (C=N), 1457, 1408sh, 1373, 1331, 1274, 1196sh, 1106, 1089, 1059, 1019, 1002, 977, 944, 910, 865, 838.

Ejemplo 4: aldimina A-4

35 En las mismas condiciones, tal como se describió en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 6,55 g de 2-(2-aminoetoxi)etanol (DGA; Diglycolamine[®] Agent, Huntsman; contenido de amina 9,39 mmol de N/g) y 13,36 g de 3-(N-bis(2-hidroxietil)amino)-2,2-dimetilpropanal. Rendimiento: 16,25 g de un aceite amarillo claro con un contenido de amina de 7,18 mmol de N/g y una viscosidad de 3,4 Pa·s a 20 °C.

IR: 3358br (OH), 2928, 2865, 2716sh, 1943br, 1663 (C=N), 1467, 1459, 1391, 30 1358, 1285, 1238, 1123, 1044, 1003sh, 940sh, 924sh, 890, 815, 785, 770.

Ejemplo comparativo 5: aldimina A-5

40 En un matraz redondo, se dispusieron bajo una atmósfera de nitrógeno 74,3 g (0,26 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxi-propanal destilado. Bajo vigorosa agitación, se añadieron lentamente de un embudo de goteo caliente 30,0 g (0,25 mol N) de polieterdiamina (polioxipropilendiamina con un peso molecular medio de aproximadamente 240 g/mol; Jeffamine[®] D-230, Huntsman; contenido de amina 8,29 mmol de N/g), en donde la mezcla se calentó y paulatinamente se enturbió. Luego se eliminaron los componentes volátiles al vacío (10 mbar, 80 °C). Rendimiento: 99,5 g de un aceite claro amarillo pálido con un contenido de amina de 2,50 mmol de N/g.

45 4. Preparación de composiciones endurecibles

Ejemplos 6 a 9 y ejemplos comparativos 10 y 11: masas de moldeo de 2 componentes

50 Para cada Ejemplo se pesaron las correspondientes partes integrales del componente K2 de acuerdo con la tabla 1 en las partes en peso indicadas sin previo secado en un recipiente de polipropileno con tapa a rosca y se mezclaron por medio de una mezcladora centrífuga (SpeedMixerDAC 150, FlackTek Inc.; 15 2 min. a 3000 rev/min) para dar una crema homogénea. Para ello, se vertieron las partes en peso indicadas en la Tabla 1 en PMDI como

componente K1 y se mezclaron (30 seg. a 3000 rev/min). La relación entre los grupos isocianato del componente K1 y la suma de los grupos reactivos (grupos hidroxilo y aldimino) del componente K2 es siempre de 1,1.

Ejemplo	6	7	8	9	10 (comp)	11 (comp..)
Componente K1:						
PMDI ^a	35,0	35,4	34,4	38,0	28,9	29,7
Componente K2:						
Aceite de ricino ^b	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Diol de ácido graso dimérico ^c	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	22,5
Triol ^d	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75
Aldimina	A-1, 5,0	A-2, 5,0	A-3, 5,0	A-4, 5,0	A-5, 5,0	–
Catalizador ácido ^e	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Tiza ^f	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0

Tabla 1: Composición de las masas de moldeo de dos componentes.

- 5 ^a Desmodur[®] VKS 20 F, Bayer, contenido de NCO = 30,0 % en peso. ^b Índice OH = 165 mg KOH/g. ^c Sovermol[®] 908, Cognis; índice OH = 200 mg de KOH/g. ^d Desmophen[®] 4011 T, Bayer Índice OH = 550 mg de KOH/g. ^e ácido salicílico (5 % en peso en dioctiladipato). ^f Omyacarb[®] 5-GU, Omya.

Las masas de moldeo obtenidas de esta manera se ensayaron en cuanto a la velocidad de endurecimiento, propiedades mecánicas y formación de burbujas.

- 10 Se obtuvieron indicaciones acerca de la velocidad de endurecimiento, por un lado, por medición del tiempo hasta la falta de adhesión (tack-free time). Para ello, se aplicó una pequeña parte de la composición directamente después de la mezcla con un espesor de capa de aproximadamente 2 mm sobre cartón y se determinó en clima normal (23 ± 1 °C, 50 ± 5% de humedad relativa ambiente) el tiempo que tardó hasta que al tocar ligeramente la superficie de la composición por medio de una pipeta de LDPE por primera vez no quedaron más residuos sobre la pipeta. Por otro lado, se siguió el posterior curso del endurecimiento por medición periódica de la dureza Shore D según la norma DIN 53505.

Para evaluar las propiedades mecánicas, se vertió la masa de moldeo como película con un espesor de capa de aproximadamente 2 mm en un molde plano de PTFE, la película se endureció en clima normal durante 7 días y se ensayó según la norma DIN EN 53504 en cuanto a resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y módulo E (a 0,5 – 3,0 % de expansión, velocidad de tracción: 10 mm/min).

- 20 La formación de burbujas se evaluó cualitativamente por medio de la cantidad de burbujas que se produjeron al endurecer una película con un espesor de capa de 2 mm en clima normal.

Los resultados de estos ensayos se enumeran en la Tabla 2.

Ejemplo	6	7	8	9	10	11
Sin adhesión (min.) ^a	21	19	18	42	58	48
Shore D después de 1 día	81	78	83	78	60	60
Shore D después de 3 días	93	93	89	87	73	75
Shore D después de 7 días	93	94	93	93	84	82
Shore D atemperado ^b	93	96	93	94	86	85
Resistencia a la tracción (MPa)	23,4	26,7	25,5	13,7	11,0	8,1
Alargamiento de rotura (%)	6	3	5	23	75	60
Módulo E (MPa)	580	780	615	290	85	100

Formación de burbujas	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
-----------------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

Tabla 2: Propiedades de las masas de moldeo de dos componentes.

^a tiempo hasta la falta de adhesión (tack-free time). ^b 4 h a 105 °C del cuerpo de prueba endurecido en clima normal durante 7 días.

5 Ejemplos 12 a 14: adhesivos de dos componentes semiestructurales

10 Para cada ejemplo, se pesaron las correspondientes partes integrales del componente K2 de acuerdo con la Tabla 3 en las partes en peso indicadas sin previo secado en un recipiente de polipropileno con tapa a rosca y se mezclaron por medio de una mezcladora centrífuga (SpeedMixerDAG 150, FlackTek Inc.; 2 min. a 3000 rev/min) para dar una crema homogénea. Para ello se añadieron y mezclaron las partes en peso indicadas en la Tabla 3 de PMDI como componente K1 (30 seg. a 3000 rev/min). La relación entre los grupos isocianato del componente K1 y la suma de los grupos reactivos 10 (grupos hidroxilo y aldimino) del componente K2 es siempre de 1,1.

Ejemplo	12	13	14
Componente K1:			
PMDI ^a	24,5	28,0	19,0
Componente K2:			
Aceite de ricino ^b	22,4	22,4	22,4
PPG 1000 ^c	22,4	22,4	22,4
Triol ^d	2,25	2,25	2,25
Aldimina	A-1, 5,0	A-2, 5,0	A-3, 5,0
Catalizador ácido ^e	0,25	0,25	0,25
Tiza ^f	50	50	50

15 Tabla 3: Composición de los adhesivos de dos componentes semiestructurales. ^a Desmodur[®] VKS 20 F, Bayer, contenido de NCO = 30,0 % en peso. ^b Índice OH = 165 mg de KOH/g. ^c Desmophen[®] 1112 BD, Bayer Índice OH = 112 mg de KOH/g. ^d Desmophen[®] 4011 T, Bayer; índice OH = 550 mg de KOH/g. ^e ácido salicílico (5 % en peso en dioctiladipato). ^f Omyacarb[®] 5-GU, Omya.

Los adhesivos así obtenidos se ensayaron en cuanto a velocidad de endurecimiento, propiedades mecánicas y formación de burbujas como se describió en el Ejemplo 6. Los resultados de los ensayos se enumeran en la Tabla 4.

Ejemplo	12	13	14
Falta de adhesión (min.) ^a	28	38	42
Shore D después de 1 día	65	73	62
Shore D después de 3 días	77	81	74
Shore D después de 7 días	82	86	82
Shore D atemperado ^b	84	87	86
Resistencia a la tracción (MPa)	10,9	13,1	10,2
Alargamiento de rotura (%)	42	25	43
Módulo E (MPa)	109	186	100
Formación de burbujas	ninguna	ninguna	ninguna

Tabla 4: Propiedades de los adhesivos de dos componentes semiestructurales. ^a tiempo hasta la falta de adhesión

(tack-free time) en minutos. ^b 4 h a 105 °C de los cuerpos de ensayo endurecidos en clima normal durante 7 días.

Ejemplos 15 y 16: revestimientos de dos componentes elásticos (por ejemplo, para revestimiento de pisos)

- 5 Para cada ejemplo se pesaron las correspondientes partes integrantes del componente K1 de acuerdo con la Tabla 5 en las partes en peso indicadas sin previo secado en un cartucho de polipropileno y se mezclaron por medio de una mezcladora centrífuga (SpeedMixerDAC 150, FlackTek Inc.; 30 seg. a 2500 rev/min). Para ello, se añadieron las partes en peso indicadas de la aldimina de acuerdo con la Tabla 4 como componente K2 y se mezclaron (30 seg. a 2500 rev/min). La relación entre los grupos isocianato del componente K1 y la suma de los grupos reactivos (grupos hidroxilo y aldímico) del componente K2 es siempre de 1,1.

El polímero de poliuretano 1 se preparó de la siguiente manera:

- 10 1060 g de polioxipropilén-diol (Desmophen[®] 1111 BD, Bayer; índice OH 111,4 mg de KOH/g), 650 g de polioxipropilén-diol (Desmophen[®] 2061 BD, Bayer; índice OH 56,1 mg de KOH/g), 770 g de isoforondisocianato (Vestanat[®] IPDI, Degussa) y 0,25 g de dilaurato de dibutilestano se hicieron reaccionar a 80 °C en un polímero de poliuretano terminado con NCO con un contenido de grupos isocianato libres del 6,8 % en peso.

Ejemplo	15	16
Componente K1:		
Polímero de poliuretano 1	64,0	64,0
Trimerizado de IPDI ^a	32,0	32,0
Catalizador ácido ^b	1,0	1,5
Catalizador de amina ^c	0,5	0,5
Catalizador de estaño ^d	1,0	1,0
Antiespumante ^e	1,5	1,5
Componente K2:		
Aldimina	A-2, 13,6	A-3, 15,3

- 15 Tabla 5: Composición de los revestimientos de dos componentes. ^a 45 % en peso de trimerizado de IPDI (Vestanat[®] T 1890/100, Degussa; contenido de NCO = 17,3 % en peso) en xileno. ^b 5 % en peso de ácido salicílico en dioctiladipato. ^c éter 2,2'-dimorfolinodietílico (DABCO[®] DMDEE Catalyst, Air Products). ^d 10 % en peso de dilaurato de dibutilestano en diisodecilftalato. ^e BYK088 (BYK-Chemie/ALTANA).

- 20 Los revestimientos así obtenidos se ensayaron respecto del tiempo hasta la falta de adhesión, propiedades mecánicas después del endurecimiento, así como la formación de burbujas tal como se describió en el Ejemplo 6. Además, se evaluó la formación de fragancia oliendo con la nariz a una distancia de 10 cm en una película endurecida de forma cualitativa.

Los resultados de estos ensayos se enumeran en la Tabla 6.

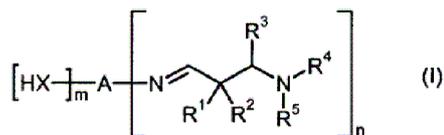
Ejemplo	15	16
Falta de adhesión (min.) ^a	110	185
Shore D después de 28 días	65	50
Resistencia a la tracción (MPa)	9,3	8,3
Alargamiento de rotura (%)	190	310
Módulo E (MPa) ^b	115	46
Formación de burbujas	ninguna	ninguna
Formación de olor	ninguna	ninguna

Tabla 6: Propiedades de los revestimientos de dos componentes.

^a Tiempo hasta la falta de adhesión (tack-free time) en minutos. ^b a 0,5–5,0% de expansión.

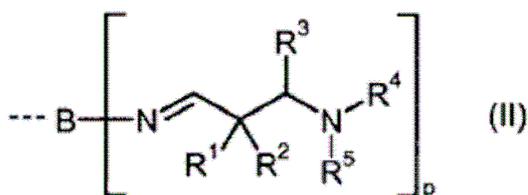
REIVINDICACIONES

1. Aldimina de la fórmula (I),

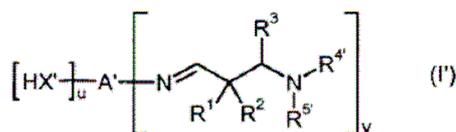


en donde

- 5 A representa el radical de una amina después de la eliminación de n grupos amino alifáticos primarios y m grupos HX,
- o junto con R⁷ representan un radical hidrocarbonado de (n+2) valencias con 3 a 20 átomos de C, que eventualmente contiene al menos un heteroátomo;
- n representa 1 ó 2 ó 3 ó 4;
- 10 m representa 0 ó 1 ó 2 ó 3 ó 4;
- R¹ y R² representan en cada caso, de modo independiente entre sí, un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 12 átomos de C,
- o juntos representan un radical hidrocarbonado divalente con 4 a 12 átomos de C, que es parte de un anillo carbocíclico eventualmente sustituido con 5 a 8, con preferencia 6 átomos de C;
- 15 R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilalquilo o un grupo alcocarbonilo;
- R⁴ y R⁵ representan, de modo independiente entre sí, un grupo metilo o un radical alifático, cicloalifático o arilalifático monovalente con 2 a 12 átomos de C, que eventualmente presenta grupos hidroxilo, y que eventualmente contiene heteroátomos en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de la amina terciaria, siempre que R⁴ presente al menos un grupo hidroxilo, o
- 20 juntos representan un radical alifático divalente que presenta al menos un grupo hidroxilo con 4 a 12 átomos de C, que es parte de un anillo heterocíclico eventualmente sustituido con 5 a 8, con preferencia 6 átomos del anillo, en donde este anillo contiene eventualmente otros heteroátomos en forma de oxígeno del éter o nitrógeno de la amina terciaria;
- X representa O o S o N-R⁶ o N-R⁷,
- 25 en donde R⁶ representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 20 átomos de C, que eventualmente presenta al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrito, nitro, éster de ácido fosfónico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico,
- o representa un sustituyente de la fórmula (II),



- 30 en donde
- p representa 0 o representa un número entero de 1 a 10.000, y
- B representa un radical hidrocarbonado de (p+1) valencias, que eventualmente contiene oxígeno de éter, nitrógeno de amina terciaria, grupos hidroxilo, grupos amino secundarios o grupos mercapto; y
- 35 R⁷ representa junto con A un radical hidrocarbonado de (n+2) valencias con 3 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo.
2. Aldimina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la aldimina presenta la fórmula (I'),



en donde

A' representa el radical de una amina después de eliminar v grupos amino alifáticos primarios y u representa grupos HX',

5 o junto con R^{7'} representa un radical hidrocarbonado de (v+2) valencias con 3 a 20 átomos de C, que eventualmente al menos un heteroátomo;

u representa 1 ó 2 ó 3 ó 4, y

v representa 0 ó 1 ó 2 ó 3 ó 4,

siempre que u+v represente 2 ó 3 ó 4 ó 5;

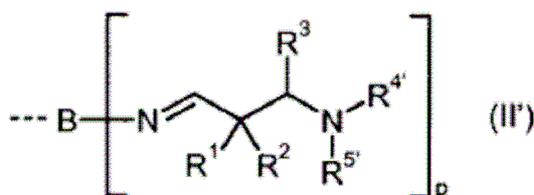
10 R^{4'} y R^{5'} representan en cada caso, de modo independiente entre sí, un grupo metilo o un radical alifático, cicloalifático o arilalifático monovalente con 2 a 12 átomos de C, que eventualmente presenta grupos hidroxilo, y que eventualmente contiene heteroátomos en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de la amina terciaria, siempre que R^{4'} presente al menos un grupo hidroxilo y R^{4'} y R^{5'} presentan juntos al menos dos grupos hidroxilo,

15 o juntos representan un radical alifático divalente que presenta al menos dos grupos hidroxilo con 4 a 12 átomos de C, que es parte de un anillo heterocíclico eventualmente sustituido con 5 a 8 átomos del anillo, en donde este anillo contiene eventualmente otros heteroátomos en forma de oxígeno del éter o nitrógeno de la amina terciaria;

X' representa O o S o N-R^{6'} o N-R^{7'},

20 en donde R^{6'} representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 20 átomos de C, que presenta eventualmente al menos un grupo de éster de ácido carbónico, nitrito, nitro, éster de ácido fosfónico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico,

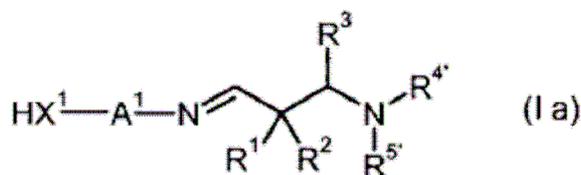
o representa un sustituyente de la fórmula (II'),



y

25 R^{7'} junto con A' representa un radical hidrocarbonado de (v+2) valencias con 3 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo.

3. Aldimina de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque la aldimina presenta la fórmula (I a),



en donde

A' no presenta ningún hidrógeno activo y ningún grupo amino primario y

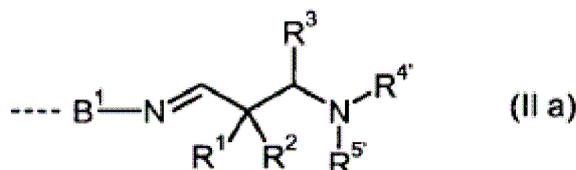
30 representa un radical hidrocarbonado divalente con 2 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo,

o junto con R^{9'} representa un radical hidrocarbonado trivalente con 3 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo;

X¹ representa O o S o N-R⁸ o N-R⁹,

en donde R⁸ representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 20 átomos de C, que eventualmente al menos un grupo éster de ácido carbónico, nitrito, nitro, éster de ácido fosfónico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico,

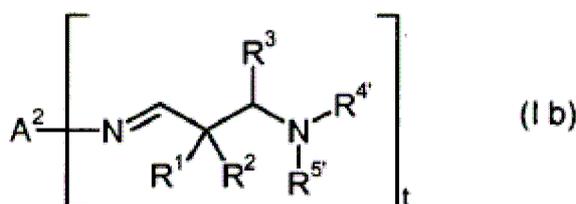
5 o representa un sustituyente de la fórmula (II a),



en donde B¹ representa un radical hidrocarbonado divalente que presenta eventualmente oxígeno del éter o nitrógeno de amina terciaria con 2 a 12 átomos de C; y

10 R⁹ junto con A¹ representa un radical hidrocarbonado trivalente con 3 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo.

4. Aldimina de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque la aldimina presenta la fórmula (I b),

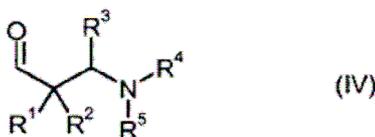


en donde

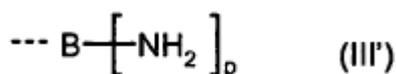
t representa 2 ó 3; y

15 A² representa un radical de una poliamina con t grupos amino primarios después de eliminar de t grupos amino primarios y no contiene un hidrógeno activo.

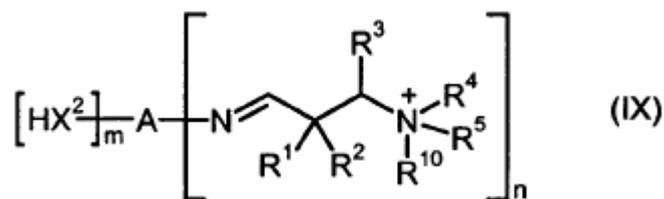
5. Procedimiento para la preparación de una aldimina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque al menos una amina B de la fórmula (III) se hace reaccionar con al menos un aldehído ALD alifático estéricamente impedido, que presenta al menos un grupo hidroxilo de la fórmula (IV),



20 en donde X^a representa O o S o N-R^{6a} o N-R⁷, en donde R^{6a} representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrito, nitro, éster de ácido fosfónico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico, o representa un sustituyente de la fórmula (III')



25 6. Aldimina de la fórmula (IX)

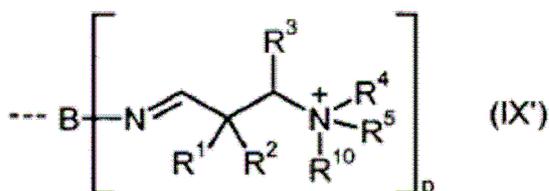


en donde R^{10} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 20 átomos de C;

y X^2 representa O o S o $N-R^{11}$ o $N-R^7$, en donde

5 R^{11} representa un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 20 átomos de C, que contiene eventualmente al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrito, nitro, éster de ácido fosfónico, ácido sulfónico o éster de ácido sulfónico,

o representa un sustituyente de la fórmula (IX');



10 que se puede obtener por protonación o alquilación de una aldimina de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4.

7. Uso de una aldimina de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o de una aldimina de la fórmula (IX) de acuerdo con la reivindicación 6 como componente de composiciones a base de isocianatos o resinas epoxi.

15 8. Composición endurecible que contiene al menos un poliisocianato y al menos una aldimina de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o una aldimina de la fórmula (IX) de acuerdo con la reivindicación 6.

9. Composición endurecible que contiene al menos un poliisocianato y al menos una aldimina de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4.

20 10. Composición endurecible de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada porque es una composición de un componente y porque comprende al menos un poliisocianato, cuyos grupos isocianato están presentes como grupos isocianato bloqueados.

11. Composición endurecible de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada porque contiene una composición de dos componentes compuesta por un componente K1 y un componente K2, en donde el componente K1 contiene al menos un poliisocianato P.

25 12. Composición endurecible de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada porque el componente K2 contiene agua.

13. Composición endurecida obtenida por reacción de una composición endurecible de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12 y agua.

14. Procedimiento para adherir un sustrato S1 con un sustrato S2, que comprende las etapas de

30 i) aplicación de una composición endurecible de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12 sobre un sustrato S1;

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

o

35 i') aplicación de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12 sobre un sustrato S1 y sobre un sustrato S2

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

en donde el sustrato S2 está compuesto por material igual o diferente al sustrato S1.

15. Procedimiento para sellar que comprende la etapa de

iⁱⁱ) aplicación de una composición endurecible de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12 entre un sustrato S1 y un sustrato S2, de modo que la composición esté en contacto con el sustrato S1 y el sustrato S2;

5 en donde el sustrato S2 está compuesto por el material igual o diferente al sustrato S1.

16. Procedimiento para revestir un sustrato S1, que comprende la etapa de

iⁱⁱⁱ) aplicación de una composición endurecible de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12 sobre un sustrato S1 dentro del tiempo abierto de la composición.

10 17. Artículo que se adhirió, selló o revistió según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 a 16.