

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 213**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/12** (2006.01)  
**C09J 175/00** (2006.01)  
**C07C 251/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08170476 .9**  
96 Fecha de presentación: **02.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2194082**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2010**

54 Título: **ALDIMINA Y COMPOSICIÓN QUE CONTIENE ALDIMINA.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.12.2011**

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

72 Inventor/es:  
**Burckhardt, Urs**

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

ES 2 371 213 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

Aldimina y composición que contiene aldimina

**Campo técnico**

5 La invención se refiere al campo de las aldminas y al campo de las composiciones de poliuretano, así como a su uso, en especial como adhesivo, material para juntas, revestimiento o recubrimiento de suelo.

**Estado de la técnica**

10 Las aldminas son productos de la condensación de aminas y aldehídos primarios y proporcionan una clase de materiales conocidos desde hace tiempo. Al entrar en contacto con la humedad, las aldminas se pueden hidrolizar en las aminas y los aldehídos correspondientes. Gracias a esta característica, se pueden emplear como una forma protegida de aminas o de aldehídos. De este modo, las aldminas se emplean, por ejemplo, en la química de poliuretanos, en donde sirven como agentes de reticulación activables por la humedad, las denominadas, "aminas bloqueadas" o "endurecedores latentes", para composiciones de uno o dos componentes que contienen grupos isocianato.

15 Las ventajas del uso de aldminas como endurecedores latentes en sistemas que contienen grupos isocianato, son en particular, que se puede evitar la formación de burbujas de gas indeseadas, ya que la reacción de endurecimiento a través de la amina bloqueada, en contraposición con la reacción directa de los isocianatos con la humedad, no discurre con liberación de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y se puede conseguir una tasa superior de endurecimiento y/o tiempos de uso, más largos. El uso de aldminas como endurecedores latentes se puede utilizar en composiciones que contienen grupos isocianato, pero también puede causar problemas. En composiciones de un componente, la estabilidad frente al almacenamiento puede estar muy limitada por la presencia de las aldminas. Dependiendo de los aldehídos utilizados para la preparación de las aldminas y de los aldehídos liberados de nuevo en la reacción de endurecimiento, las composiciones pueden tener además un olor muy fuerte, que no es tolerable para muchas aplicaciones.

20 El documento WO 2004/013088 A1 describe polialdminas inodoras, que se producen a partir de poliaminas primarias y de aldehídos inodoros. El documento WO 2007/036571 A1 describen aldminas inodoras que contienen al menos un grupo hidroxilo, mercapto o amino secundario, las cuales también se pueden obtener a partir de aldehídos inodoros. Estos aldehídos inodoros pueden tener un fuerte efecto plastificante en las composiciones de polímeros, en particular de composiciones de poliuretano, lo que puede ser indeseable. El peso molecular relativamente elevado de los aldehídos también conduce al hecho de que las aldminas producidas se tengan que utilizar como endurecedores latentes en cantidades relativamente elevadas, lo que puede hacer que su uso no sea económico.

**Presentación de la invención**

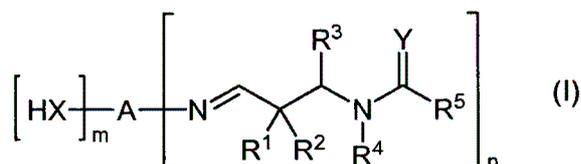
25 Es un objeto de la presente invención poner a disposición nuevas aldminas que se puedan utilizar como endurecedores latentes en composiciones endurecibles, en especial en composiciones de poliuretano que comprenden grupos isocianato, endurecibles mediante humedad.

35 Sorprendentemente se ha encontrado que las aldminas de acuerdo con la reivindicación 1, cumplen este objetivo y tienen propiedades ventajosas. Se trata en este caso de compuestos que son generalmente líquidos a temperatura ambiente y que antes, durante y después de la hidrólisis, apenas tienen olor a aldehído. Tienen una buena estabilidad al almacenamiento junto con grupos isocianato, especialmente también con grupos isocianato aromáticos muy reactivos. Durante su hidrólisis se libera un aldehído que se tolera especialmente bien en las composiciones de poliuretano, que ejerce solo un ligero efecto plastificante y apenas tiende a la migración o la exudación. Por tanto, son muy adecuadas como endurecedores latentes en composiciones que comprenden grupos isocianato.

40 Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Realizaciones especialmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones subordinadas.

**Modos de realizar la invención**

Un objeto de la invención es una aldmina de fórmula (I),



45

en donde

Y representa O o S;

A representa o bien el radical de una amina después de eliminar n grupos amino primarios y m grupos HX,

o bien representa junto con R<sup>7</sup> un radical hidrocarburo (n+2·m)-valente con 3 a 20 átomos de carbono, el cual incluye opcionalmente al menos un heteroátomo, especialmente en forma de oxígeno de función éter o nitrógeno de función amina terciaria;

5 n representa 1 o 2 o 3 o 4, y

m representa 0 o 1 o 2 o 3 o 4,

con la condición de que m + n represente 2 o 3 o 4 o 5;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>

10 representan o bien cada uno, independientemente entre sí, un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono,

o representan juntos un radical hidrocarburo bivalente con 4 a 12 átomos de carbono, que forma parte de un anillo carbocíclico, sustituido opcionalmente, que tiene 5 a 8 átomos de carbono, preferentemente 6;

R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo, arilalquilo o alcoxicarbonilo con 1 a 12 átomos de carbono;

15 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>

Representan juntos o bien un radical divalente que tiene opcionalmente átomos de oxígeno o de azufre, con 2 a 10 átomos de carbono, que forma parte de un anillo de 5, 6 o 7 miembros, opcionalmente sustituido, o

R<sup>4</sup> representa un radical alquilo, cicloalquilo, arilalquilo o acilo con 1 a 10 átomos de carbono, y

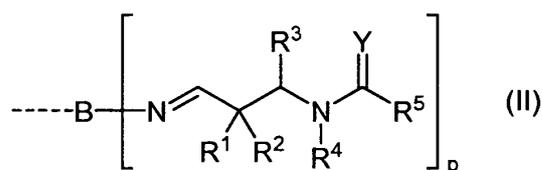
20 R<sup>5</sup> representa un átomo de hidrógeno o un radical monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, seleccionado entre el grupo consistente en un radical alquilo, cicloalquilo, arilalquilo, arilo, -OR<sup>5</sup>, -SR<sup>5</sup> y NR<sup>5</sup>R<sup>5'</sup>, en donde R<sup>5</sup> y R<sup>5'</sup> representan cada uno un radical hidrocarburo o juntos un radical alquilenos que es parte de un anillo de 5, 6 o 7 miembros;

X representa O o S o N-R<sup>6</sup> o N-R<sup>7</sup>,

en donde R<sup>6</sup>

25 representa un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, que opcionalmente tiene al menos un grupo éster carboxílico, nitrilo, nitro, éster fosfónico, sulfona o éster sulfónico,

o representa un sustituyente de fórmula (II),



en donde

p representa 0 o un número entero de 1 a 10.000 y

30 B representa un radical hidrocarburo (p+1)-valente, que contiene opcionalmente oxígeno de función éter, nitrógeno de función amina terciaria, grupos hidroxilo, grupos amino secundarios o grupos mercapto; y

R<sup>7</sup> junto con A representa un radical hidrocarburo (n+2·m)-valente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, particularmente en forma de oxígeno de función éter o nitrógeno de función amina terciaria.

35 La línea de trazos en las fórmulas en este documento, representan en cada caso el enlace entre un sustituyente y el radical de la molécula asociada.

40 La expresión "grupo amino primario" se refiere en el presente documento, a un grupo amino en forma de un grupo NH<sub>2</sub> que está unido a un radical orgánico. La expresión "grupo amino secundario" se refiere a un grupo amino, en el que el átomo de nitrógeno está unido a dos radicales orgánicos, que juntos también pueden formar parte de un anillo. La expresión "grupo amino terciario" se refiere a un grupo amino, en el que el átomo de nitrógeno (= nitrógeno de la amina terciaria) está unido a tres radicales orgánicos, pudiendo dos de estos radicales juntos formar parte de un

anillo.

La expresión "hidrógeno activo" en el presente documento, se refiere al átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo, un grupo mercapto o un grupo amino secundario o primario.

5 Como "alifático" se denomina una amina y un isocianato cuyos grupos amino e isocianato están unidos cada uno exclusivamente a radicales alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos; consecuentemente estos grupos se denominan grupos amino y grupos isocianato alifáticos.

Como "aromático" se denomina una amina y un isocianato cuyos grupos amino e isocianato están unidos cada uno a un radical aromático; consecuentemente estos grupos se denominan grupos amino y grupos isocianato aromáticos.

10 Por una sustancia "con poco olor", se entiende una sustancia cuyo olor solo es ligeramente percibido por los seres humanos, es decir que se puede oler, que no tiene un olor fuerte, como por ejemplo el formaldehído, el acetaldehído, el isobutiraldehído o disolventes tales como acetona, metiletilcetona o metilisobutircetona, y que la mayoría de los seres humanos no perciben ese ligero olor como desagradable o repulsivo.

Por una sustancia "inodora", se entiende una sustancia que la mayoría de los seres humanos no puede oler, que tampoco tiene un olor perceptible.

15 Preferentemente,  $R^1$  y  $R^2$  representan cada uno un radical metilo.

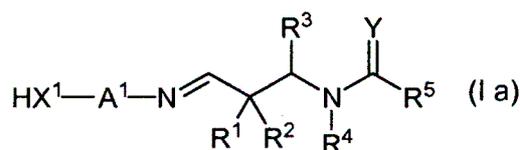
Preferentemente,  $R^3$  representa un átomo de hidrógeno.

Preferentemente, Y representa un átomo de oxígeno.

20 Preferentemente,  $R^4$  representa un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo o bencilo y  $R^5$  representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, bencilo, metoxi, etoxi, propoxi o isopropoxi, o  $R^4$  y  $R^5$  forman juntos – con la implicación del átomo de nitrógeno y del grupo carbonilo o tiocarbonilo – un anillo, especialmente un anillo de 2-pirrolidona, un anillo de pirrolidin-2,5-diona, un anillo de piperidin-2-ona, un anillo de piperidin-2,6-diona, un anillo de azepan-2-ona, un anillo de oxazolidin-2-ona o un anillo de tiazolidin-2-ona, estando este anillo opcionalmente sustituido.

25 En una realización de las aldiminas de fórmula (I), m representa 1 o 2 o 3 o 4, preferentemente 1. Tales aldiminas tienen también - procedente del grupo HX – por lo menos un hidrógeno activo.

Las aldiminas especialmente preferidas de fórmula (I), con al menos un hidrógeno activo, son las aldiminas de la fórmula (I a),



en la que

30  $A^1$

representa o bien un radical hidrocarburo divalente con 2 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, en particular en forma de oxígeno de función éter o nitrógeno de función amina terciaria,

o

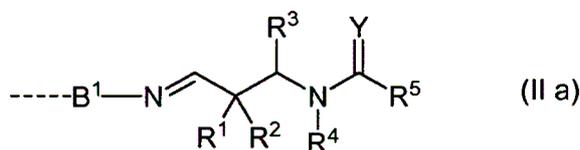
35 representa junto con  $R^9$  un radical hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente por lo menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno de función éter o nitrógeno de función amina terciaria;

$X^1$  representa O o S o  $N-R^8$  o  $N-R^9$ ,

representando  $R^8$

40 o bien un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, que comprende opcionalmente al menos un grupo éster carboxílico, nitrilo, nitro, éster fosfónico, sulfona o éster sulfónico,

o un sustituyente de fórmula (II a),



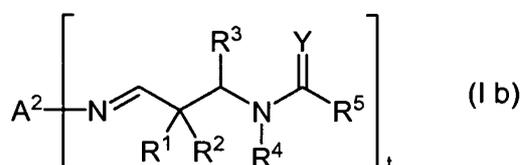
representando  $\text{B}^1$  un radical hidrocarburo bivalente, que comprende opcionalmente un oxígeno de función éter o un nitrógeno de función amina terciaria con 2 a 12 átomos de carbono; y

5  $\text{R}^9$  junto con  $\text{A}^1$  representa un radical hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, que opcionalmente comprende un heteroátomo, en particular en forma de oxígeno de función éter o nitrógeno de función amina terciaria;

e  $\text{Y}$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  presentan el significado mencionado anteriormente, con la condición de que  $\text{A}^1$  no presente ningún hidrógeno activo.

10 En otra realización de las aldiminas de fórmula (I),  $m$  representa cero y  $n$  representa 2 o 3 o 4. Tales aldiminas representan polialdiminas. Los nombres de sustancias que comienzan con "poli", como polialdimina, poliamina o polisocianato se refieren, en la presente memoria, a sustancias que contienen por molécula formalmente dos o varios de los grupos funcionales presentes en sus nombres,.

Aldiminas particularmente preferidas de fórmula (I) con  $m = 0$ , son las aldiminas de fórmula (I b)



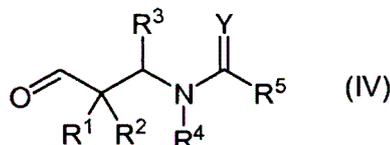
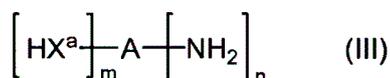
15 en la que

$t$  representa 2 o 3;

$\text{A}^2$  representa el radical de una amina **B2** después de eliminar  $t$  grupos amino primarios,

e  $\text{Y}$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  representan el significado mencionado anteriormente, con la condición de que la aldimina de fórmula (I b) no presente ningún hidrógeno activo.

20 Las aldiminas de fórmula (I) se pueden obtener a partir de la reacción de al menos una amina **B** de fórmula (III), con al menos un aldehído **ALD** de fórmula (IV),

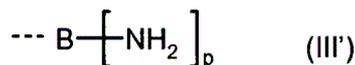


en donde

$\text{X}^a$  representa O o S o  $\text{NR}^{6a}$  o  $\text{NR}^7$ ,

25 representando  $\text{R}^{6a}$  o bien un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, que comprende opcionalmente al menos un grupo éster carboxílico, nitrilo, nitro, éster fosfónico, sulfona o éster sulfónico,

o representa un sustituyente de fórmula (III'),



y  $m$ ,  $n$ ,  $\text{A}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  y  $p$  tienen los significados mencionados anteriormente.

30 La reacción entre una amina **B** de fórmula (III) y un aldehído **ALD** de fórmula (IV), tiene lugar en una reacción de

condensación con eliminación de agua. Tales reacciones de condensación son bien conocidas y se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol. XI/2, pág. 73 y siguientes. El aldehído **ALD** se emplea aquí de forma estequiométrica o con un exceso estequiométrico, en relación con los grupos amino primarios de la amina **B**. Generalmente, tales reacciones de condensación se realizan en presencia de un disolvente, a través del cual se elimina el agua formada en la reacción de forma azeotrópica. Sin embargo, para la preparación de las aldiminas de fórmula (I) se favorece un procedimiento de preparación sin disolvente, en el que el agua formada en la condensación, se elimina de la mezcla de reacción directamente mediante la aplicación de vacío. Gracias a la producción exenta de disolvente, se ahorra una separación por destilación del disolvente después de completar la preparación, lo que simplifica el procedimiento de preparación. Además, la aldimina se encuentra de este modo exenta de residuos del disolvente, que podrían causar un olor desagradable.

Como amina **B** de fórmula (III), en una realización son adecuadas las composiciones que tienen además de uno o varios grupos amino primarios, por lo menos un grupo reactivo portador de un hidrógeno activo, en forma de grupo hidroxilo, mercapto o amino secundario. Ejemplos de tales aminas **B** con más de un grupo reactivo portador de hidrógeno activo, son

- aminas alifáticas portadoras de 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 procedentes de la cianoetilación o cianobutilación múltiple y a continuación 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-pentanodiamina, N,N'-bis-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, así como polietileniminas con diferentes grados de polimerización (intervalo de masa molecular entre 500 y 1.000.000 g/mol), como por ejemplo las que están disponibles bajo el nombre comercial Lupasol® de BASF en forma pura o como soluciones acuosas, comprendiendo esas polietileniminas, además de grupos amino primarios y secundarios, también terciarios;

- hidroxiaminas portadoras de más de un grupo hidroxilo y uno o varios grupos amino primarios, especialmente derivados de alcoholes polialcoxilados con tres o más grupos OH o de poliaminas polialcoxiladas, tales como aminoazúcar, por ejemplo, glucosamina o galactosamina;

- hidroxipoliaminas portadoras de por lo menos un grupo hidroxilo y por lo menos un grupo amino secundario, procedentes de la cianoetilación o la cianobutilación y posterior hidrogenación de hidroxiaminas, tales como N-hidroxi-etil-1,2-etanodiamina, N-hidroxi-propil-1,2-etanodiamina, N-hidroxi-etil-1,3-propanodiamina, N3-hidroxi-etil-1,3-pentanodiamina.

Como amina **B** de fórmula (III) para reaccionar con un aldehído **ALD** de fórmula (IV), son particularmente adecuadas por un lado las aminas **B1** de fórmula (III a)



en donde

$X^{1a}$  representa O o S o  $\text{N-R}^{8a}$  o  $\text{N-R}^{9a}$ ,

en donde

$R^{8a}$  representa o bien un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono que comprende opcionalmente un grupo de éster carboxílico, nitrilo, nitro, éster fosfónico, sulfona o éster sulfónico,

o representa un sustituyente de fórmula (III a'),



y  $A^1$ ,  $B^1$  y  $R^9$  tienen los significados mencionados anteriormente.

A partir de la reacción de al menos una amina **B1** de fórmula (III a) con al menos un aldehído **ALD** de fórmula (IV) se obtiene una aldimina de fórmula (I a).

Ejemplos de aminas **B1** son

- compuestos que tienen uno o dos grupos amino alifáticos primarios y un grupo amino secundario, como por ejemplo, N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-butil-1,2-etanodiamina, N-hexil-1,2-etanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, 4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, N-(2-aminoetil)piperazina, dietilentriamina (DETA), bis-hexametilentriamina (BHMT), 3-(2-aminoetil)aminopropilamina; di- y triaminas procedentes de la cianoetilación o la cianobutilación y posterior hidrogenación de mono- y diaminas, por ejemplo, N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-hexil-1,3-propanodiamina, N-(2-etilhexil)-1,3-propanodiamina, N-dodecil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 3-metilamino-1-pentilamina, 3-etilamino-1-pentilamina, 3-butilamino-1-pentilamina, 3-hexilamino-1-

5 pentilamina, 3-(2-etilhexil)-amino-1-pentilamina, 3-dodecilamino-1-pentilamina, 3-ciclohexilamino-1-pentilamina, dipropilentriamina (DPTA), N3-(3-aminopentil)-1,3-pentanodiamina, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, y diaminas grasas, tales como N-cocoalquil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-sojaalquil-1,3-propanodiamina, N-seboalquil-1,3-propanodiamina o N-(alquil-C<sub>16-22</sub>)-1,3-propanodiamina, como se pueden adquirir, por ejemplo, bajo la marca Duomeen<sup>®</sup> de Akzo Nobel; los productos de la reacción de adición de tipo Michael de di- o triaminas primarias alifáticas con acrilonitrilo, diésteres de ácido maleico o fumárico, diésteres de ácido citracónico, ésteres de ácido acrílico y metacrílico, amidas de ácido acrílico y metacrílico y diésteres de ácido itacónico, que reaccionan en una relación molar de 1:1;

10 - hidroxiaminas tales como, por ejemplo, 2-aminoetanol, 2-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 4-amino-2-butanol, 2-amino-2-metilpropanol, 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 7-amino-1-heptanol, 8-amino-1-octanol, 10-amino-1-decanol, 12-amino-1-dodecanol, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxiethylbenceno, 3-amino-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, unos derivados de glicoles portadores de un grupo amino primario, tales como dietilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol y oligómeros y polímeros superiores de estos glicoles, tales como 2-(2-aminoetoxi)-etanol, 2-(2-(2-aminoetoxi)etoxi)etanol,  $\alpha$ -(2-hidroximetiletil)- $\omega$ -(2-aminometiletoxi)-poli(oxi(metil-1,2-etandil)), unos derivados de alcoholes polialcoxilados trivalentes o superiores, portadores de un grupo hidroxilo y un grupo amino primario; productos procedentes de la cianoetilación simple y posterior hidrogenación de glicoles, tales como, 3-(2-hidroxi)etoxi-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi)etoxi)-etoxi-propilamina y 3-(6-hidroxi)hexiloxi-propilamina;

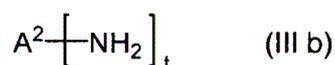
20 - mercaptoaminas, como por ejemplo, 2-aminoetanotiol (cisteamina), 3-aminopropanotiol, 4-amino-1-butanol, 6-amino-1-hexanol, 8-amino-1-octanol, 10-amino-1-decanol y 12-amino-1-dodecanol.

25 Como aminas **B1** se prefieren N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, DETA, DPTA, BHMT y diaminas grasas, tales como, N-cocoalquil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-sojaalquil-1,3-propanodiamina y N-seboalquil-1,3-propanodiamina; productos procedentes de la reacción de adición de tipo Michael de diaminas primarias alifáticas con ésteres de ácido maleico y fumárico, ésteres de ácido acrílico y metacrílico, preferentemente ésteres de ácido maleico, especialmente éster dimetilico, dietílico, dipropílico y dibutílico de ácido maleico y con ésteres de ácido acrílico, especialmente éster metílico de ácido acrílico, que reacciona en una proporción molar de 1:1; así como hidroxiaminas o mercaptoaminas alifáticas, en las que el grupo amino primario de los grupos hidroxilo o mercapto están separados a través de una cadena de al menos 5 átomos, o a través de un anillo, en particular 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol y homólogos superiores de los mismos, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxiethylbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina y oligómeros y polímeros superiores de los mismos, 3-(2-hidroxi)etoxi-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi)etoxi)-etoxi-propilamina y 3-(6-hidroxi)hexiloxi-propilamina.

35 Como amina **B1** se prefiere particularmente aminas, que se seleccionan entre el grupo consistente en N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, DETA, DPTA, BHMT, diaminas grasas, en particular N-cocoalquil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-sojaalquil-1,3-propanodiamina y N-seboalquil-1,3-propanodiamina; 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxiethylbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina, 3-(2-hidroxi)etoxi-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi)etoxi)-etoxi-propilamina y 3-(6-hidroxi)hexiloxi-propilamina.

45 Como amina **B1**, las más preferidas son aminas que se seleccionan entre el grupo consistente en 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxiethylbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina, 3-(2-hidroxi)etoxi-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi)etoxi)-etoxi-propilamina y 3-(6-hidroxi)hexiloxi-propilamina.

Como amina **B** de fórmula (III) para reaccionar con un aldehído **ALD** de fórmula (IV), son particularmente adecuadas por otro lado, las aminas **B2** de fórmula (III b),



50 en donde A<sup>2</sup> y t tienen el significado mencionado anteriormente.

De la reacción de al menos una amina **B2** de fórmula (III b) con al menos un aldehído **ALD** de fórmula (IV), se obtiene una aldimina de fórmula (I b).

Ejemplos de aminas **B2** son

55 - diaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas, por ejemplo, etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3-butanodiamina, 1,4-

butanodiamina, 1,3-pentanodiamina (DAMP), 1,5-pentanodiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-  
 etil-1,5-pentanodiamina (C11-neodiamina), 1,6-hexanodiamina, 2,5-dimetil-1,6-hexanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-  
 hexametilendiamina (TMD), 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-  
 undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano (H<sub>12</sub>-  
 MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-  
 dimetilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etil-5-metilciclohexil)-metano (M-MECA), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-  
 trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de los mismos, 1,3- y  
 1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2.2.1]heptano (NBDA), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-  
 triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMEDA), 1,8-mentanodiamina, 3,9-bis-(3-  
 aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano y 1,3- y 1,4-xililendiamina;

- diaminas alifáticas que contienen grupos éter, por ejemplo, bis-(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctano-1,8-  
 diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4,7-dioxadecano-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 5,8-  
 dioxadodecano-3,10-diamina y oligómeros superiores de estas diaminas, bis-(3-aminopropil)politetrahydrofurano y  
 otros politetrahydrofurano-diaminas con pesos moleculares en el intervalo de, por ejemplo, 350 a 5200, así como  
 polioxialquilen-diaminas. Las últimas son típicamente productos de la aminación de polioxialquilen-dioles y se pue-  
 den obtener bajo el nombre de Jeffamine<sup>®</sup> (de Huntsman), bajo el nombre de polieteramina (de BASF) o bajo el  
 nombre de PC Amine<sup>®</sup> (de Nitroil). Las polioxialquilen-diaminas particularmente adecuadas son Jeffamine<sup>®</sup> D-230,  
 Jeffamine<sup>®</sup> D-400, Jeffamine<sup>®</sup> D-2000, Jeffamine<sup>®</sup> D-4000, Jeffamine<sup>®</sup> XTJ-511, Jeffamine<sup>®</sup> ED-600, Jeffamine<sup>®</sup> ED-  
 900, Jeffamine<sup>®</sup> ED-2003, Jeffamine<sup>®</sup> XTJ-568, Jeffamine<sup>®</sup> XTJ-569, Jeffamine<sup>®</sup> XTJ-523, Jeffamine<sup>®</sup> XTJ-536, Jef-  
 famine<sup>®</sup> XTJ-542, Jeffamine<sup>®</sup> XTJ-559, Jeffamine<sup>®</sup> EDR-104, Jeffamine<sup>®</sup> EDR-148, Jeffamine<sup>®</sup> EDR-176; polietera-  
 mina D 230, polieteramina D 400 y polieteramina D 2000, PC Amine<sup>®</sup> DA 250, PC Amine<sup>®</sup> DA 400, PC Amine<sup>®</sup> DA  
 650 y PC Amine<sup>®</sup> DA 2000;

- triaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas, como 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,3,5-tris-  
 (aminometil)-benceno, 1,3,5-tris-(aminometil)-ciclohexano, tris-(2-aminoetil)-amina, tris-(2-aminopropil)-amina, tris-(3-  
 aminopropil)-amina;

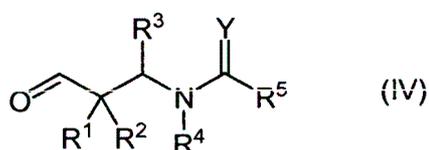
- polioxialquilen-triaminas, que representan típicamente productos procedentes de la aminación de polioxial-  
 quilen-trioles y se pueden obtener, por ejemplo, bajo el nombre comercial Jeffamine<sup>®</sup> (de Huntsman), bajo el nombre  
 de polieteramina (de BASF) o bajo el nombre de PC Amine<sup>®</sup> (de Nitroil), como por ejemplo, Jeffamine<sup>®</sup> T-403, Jeffa-  
 mine<sup>®</sup> T-3000, Jeffamine<sup>®</sup> T-5000; polieteramina T403, polieteramina T5000, y PC Amine<sup>®</sup> TA 403, PC Amine<sup>®</sup> TA  
 5000.

- diaminas y triaminas aromáticas, tales como 1,2-, 1,3- y 1,4-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina (TDA),  
 3,4-toluendiamina, 3,5-dimetiltio-2,4- y 2,6-toluendiamina, 3,5-dietil-2,4- y 2,6-toluendiamina (DETDA), 2,4,6-trietil-  
 1,3-fenilendiamina, 2,4,6-triisopropil-1,3-fenilendiamina, 3-etil-5-metil-2,4-toluendiamina, 3,5-diisopropil-2,4-  
 toluendiamina, 3,5-bis-(1-metilpropil)-2,4-toluendiamina, 3,5-bis-(terc.butil)-2,4-toluendiamina, 3-etil-5-isopropil-2,4-  
 toluendiamina, 5-isopropil-2,4-toluendiamina, 5-(terc.butil)-2,4-toluendiamina, 4,6-bis-(1-metilpropil)-1,3-  
 fenilendiamina, 4-isopropil-6-(terc.butil)-1,3-fenilendiamina, 4-etil-6-isopropil-1,3-fenilendiamina, 4-etil-6-(2-  
 metilpropil)-1,3-fenilendiamina, 4-etil-6-(1-metilpropil)-1,3-fenilendiamina, 4-etil-6-(2-metilpropil)-1,3-fenilendiamina, 4-  
 isopropil-6-(1-metilpropil)-1,3-fenilendiamina, 4-(terc.butil)-6-(2-metilpropil)-1,3-fenilendiamina, 4-ciclopentil-6-etil-1,3-  
 fenilendiamina, 4-ciclopentil-6-isopropil-1,3-fenilendiamina, 4,6-diciclopentil-1,3-fenilendiamina, 3-isopropil-2,6-  
 toluendiamina, 2-metilpropil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato), terc.butil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato), 2,6-  
 diaminopiridina, melamina, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano (MDA), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-  
 dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (MOCA), 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), 3,3',5,5'-tetra-(1-metilpropil)-4,4'-diaminodifenilmetano,  
 3,3'-dimetil-5,5'-di-terc.butil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-di-terc.butil-4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-  
 diaminodifenilsulfona (DDS), 4-amino-N-(4-aminofenil)-benzosulfonamida, ácido 5,5'-metilendiantranílico, dimetil-  
 (5,5'-metilendiantranilato), 1,3-propilen-bis-(4-aminobenzoato), 1,4-butilen-bis-(4-aminobenzoato), politetrametilen-  
 óxido-bis-(4-aminobenzoato) (disponible como Versalink<sup>®</sup> de Air Products) y 1,2-bis-(2-aminofenil)-etano.

- poliaminas con grupos amino primarios aromáticos y alifáticos, en particular 4-aminoetilanolina, 4-  
 aminometilanolina, 4-[(4-aminociclohexil)metil]anolina, 2-aminoetilanolina, 2-aminometilanolina, 2-[(4-  
 aminociclohexil)metil]anolina y 4-[(2-aminociclohexil)metil]anolina.

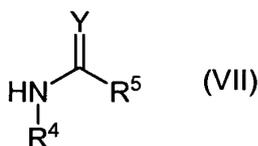
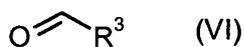
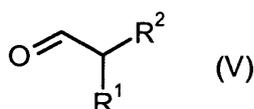
Se prefiere la amina **B2** seleccionada entre el grupo consistente en 1,6-hexametilendiamina, MPMD, DAMP, IPDA,  
 TMD, 1,3-xililendiamina, 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-  
 metilciclohexil)-metano, 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, 1,4-  
 diamino-2,2,6-trimetil-ciclohexano, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4-aminometil-1,8-  
 octanodiamina, polioxialquilen-poliaminas con dos o tres grupos amino, particularmente los tipos disponibles bajo el  
 nombre comercial Jeffamine<sup>®</sup> D-230, D-400, D-2000, T-403 y T-5000 de Huntsman y los compuestos análogos de  
 BASF o de Nitroil; 1,3- y 1,4-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, 3,3'-  
 dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano y mezclas de las poliaminas mencionadas.

Para preparar una aldimina de fórmula (I), se emplea además por lo menos un aldehído **ALD** de fórmula (IV),



en donde Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> tienen los significados mencionados anteriormente.

5 En una realización, un aldehído **ALD** de fórmula (IV), se puede obtener como producto de una α-aminoalquilación análoga a la reacción de Mannich, tal y como se conoce por la bibliografía. Un aldehído **Y1** de fórmula (V), un aldehído **Y2** de fórmula (VI) y un compuesto de fórmula **C** (VII), reaccionan con eliminación de agua para formar un aldehído **ALD** de fórmula (IV).



En las fórmulas (V), (VI) y (VII), Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen los significados mencionados anteriormente.

10 Esta reacción se puede realizar o bien con los reactivos libres **Y1**, **Y2** y **C** de acuerdo con las fórmulas (V), (VI) y (VII), o los reactivos se pueden utilizar de forma parcial o completa en forma derivatizada. En una realización preferida, la reacción se realiza con todos los reactivos en forma libre, como reacción en un mismo recipiente y el aldehído **ALD** se purifica mediante destilación, después de que la reacción haya terminado con éxito. Para ello se prefieren disolventes que no sean orgánicos.

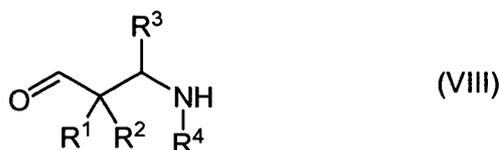
15 Como aldehído **Y1** de fórmula (V), son particularmente adecuados los siguientes aldehídos: isobutiraldehído, 2-metilbutiraldehído, 2-etilbutiraldehído, 2-metilvaleraldehído, 2-etilcapronaldehído, ciclopentanocarboxaldehído, ciclohexanocarboxaldehído, 1,2,3,6-tetrahidrobenzaldehído, 2-metil-3-fenilpropionaldehído, 2-fenilpropionaldehído y difenilacetalddehído. Se prefiere el isobutiraldehído.

20 Como aldehído **Y2** de fórmula (VI), son particularmente adecuados los siguientes aldehídos: formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, fenilacetalddehído y éster de ácido glioxílico, especialmente éster etílico de ácido glioxílico. Se prefiere el formaldehído.

25 Como compuesto **C** de fórmula (VII), son adecuados por un lado las amidas, en particular N-metilformamida, N-etilformamida, N-butilformamida, N-metilacetamida, N-etilacetamida, N-isopropilacetamida, N-butilacetamida, N-N-(2-etilhexil)acetamida, ciclohexilacetamida, N-bencilacetamida, N-metilpropionamida, N-metil-butiramida, N-metil-2-etilcapronamida, N-metil-benzamida; además lactamas y sus derivados, especialmente 2-pirrolidona, 5-metil-2-pirrolidona, piperidin-2-ona, ε-caprolactama, 2-azabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-ona; además carbamatos monosustituídos en el átomo de nitrógeno y sus derivados, en especial O-etil-N-metilcarbamato, O-etil-N-etil-carbamato, O-etil-N-propilcarbamato, O-metil-N-etilcarbamato, O-metil-N-propilcarbamato, O-metil-N-butilcarbamato, acetiluretano, N-butiluretano, oxazolidin-2-ona, oxazolidin-2,5-diona; también imidas y sus derivados, en especial pirrolidin-2,5-diona (= succinimida), 3,4-dimetil-pirrolidin-2,5-diona, 3,3,4,4-tetrametil-pirrolidin-2,5-diona, 3-etil-3-metil-pirrolidin-2,5-diona, piperidin-2,6-diona, 4,4-dimetil-piperidin-2,6-diona, 1,5,5-trimetil-imidazolidin-2,4-diona, ftalimida, metilftalimida, hexahidroftalimida, metilhexahidroftalimida, 5,5-dimetil-1,3-oxazolidin-2,4-diona, acetimida; además de los compuestos anteriores, sustancias análogas con átomos de azufre en lugar de oxígeno, en particular N-metiltioacetamida, N-butiltioacetamida, N-(2-etilhexil)tioacetamida, N-benciltioacetamida, N-metilbutirtioamida, N-metil-(2-etilcaprontioamida), N-metilbenzotioamida, 2-tiopirrolidona, O-etil-N-metil-tiocarbamato, S-etil-N-metil-tiocarbamato, O-metil-N-etil-tiocarbamato, tiazolidin-2-ona y tiazolidin-2,5-diona.

30 Preferentemente, el compuesto **C** se selecciona entre el grupo consistente en N-metilformamida, N-metilacetamida, N-butilacetamida, N-(2-etilhexil)-acetamida, N-bencilacetamida, N-metilbutiramida, N-metil-(2-etilcapronamida), N-metil-benzamida, O-etil-N-metilcarbamato, 2-pirrolidona, piperidin-2-ona, ε-caprolactama, oxazolidin-2-ona, tiazolidin-2-ona, pirrolidin-2,5-diona y ftalimida.

40 En otra realización, se puede obtener un aldehído **ALD** de fórmula (IV), partiendo de un producto intermedio **ZW1** de fórmula (VIII).



En la fórmula (VIII),  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados mencionados anteriormente.

El producto intermedio **ZW1** de fórmula (VIII) también se puede obtener como producto de una  $\alpha$ -aminoalquilación análoga a la reacción de Mannich, del mismo modo como se ha descrito anteriormente para el aldehído **ALD**, basándose en los aldehídos **Y1** e **Y2**, mencionados anteriormente, empleándose en lugar del compuesto **C** de fórmula (VII), una amina primaria de fórmula  $R^4-NH_2$ , en donde  $R^4$  tiene el significado mencionado anteriormente, y en donde los aldehídos **Y1** e **Y2** y la amina primaria se emplean en una relación molar de aproximadamente 1:1:1. Como amina primaria para la preparación de un producto intermedio **ZW1** son adecuadas especialmente aminas alifáticas primarias, en especial metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, butilamina, isobutilamina, sec.butilamina, hexilamina, ciclohexilamina, octilamina, 2-etil-1-hexilamina, bencilamina, 1- o 2-feniletilamina y decilamina.

Para la preparación de un aldehído **ALD** de fórmula (IV), el producto intermedio **ZW1** puede reaccionar a continuación con un ácido carboxílico, preferentemente en forma de cloruro, éster o anhídrido de ácido carboxílico, para convertirse en la amida correspondiente, siendo adecuados como ácido carboxílico, los ácidos carboxílicos saturados alifático o cicloalifáticos, en especial ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valerianoico, ácido isovalerianoico, ácido pivalico, ácido caproico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido araquidónico, ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados alifáticos, como en particular ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúxico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido ricinoleico y ácido ricínico, ácidos carboxílicos aromáticos, como en especial ácido benzoico y los ácidos con isomería posicional ácido tolílico, ácido metoxibenzoico y ácido nitrobenzoico, así como cloruros, ésteres y anhídridos de los ácidos carboxílicos mencionados, así como además anhídridos de ácidos dicarboxílicos, tales como anhídrido ftálico, anhídrido 4-metil-ftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido 4-metilhexahidroftálico y anhídrido 1,2,3,6-tetrahidroftálico.

Para la preparación de un aldehído **ALD** de fórmula (IV), el producto intermedio **ZW1** puede reaccionar además con un carbonato, o preferentemente con un cloroformiato, tal como especialmente cloroformiato de metilo, cloroformiato de etilo, cloroformiato de propilo, cloroformiato de isopropilo, cloroformiato de butilo, cloroformiato de isobutilo, cloroformiato de neopentilo, cloroformiato de hexilo, cloroformiato de octilo, cloroformiato de 2-etilhexilo, cloroformiato de bencilo, cloroformiato de fenilo, cloroformiato de tolilo y cloroformiato de metoxifenilo, para obtener el correspondiente uretano.

Para la preparación de un aldehído **ALD** de fórmula (IV), el producto intermedio **ZW1** puede reaccionar además con un carbamato disustituido en N,N o un cloruro de carbamoilo disustituido en N,N, como especialmente cloruro de N,N-dimetil-carbamoilo, cloruro de N,N-dietil-carbamoilo, cloruro de N,N-diisopropil-carbamoilo, cloruro de N,N-dibutil-carbamoilo, cloruro de N-metil-N-fenil-carbamoilo y cloruro de N,N-difenil-carbamoilo, así como en particular cloruro de 1-pirrolidin-carbonilo, cloruro de 1-piperidin-carbonilo, cloruro de 1-morfolin-carbonilo y cloruro de 4-metil-1-piperazin-carbonilo, para obtener la correspondiente urea.

Para la preparación de un aldehído **ALD** de fórmula (IV), el producto intermedio **ZW1** puede reaccionar además con un ácido tiocarbónico, como en particular ácido tioacético, ácido tiopropiónico, ácido tiobenzoico, ácido tiotolílico o ácido feniltioacético, preferentemente en forma de un cloruro de ácido, éster de ácido o anhídrido de ácido, para obtener la correspondiente tioamida.

Para la preparación de un aldehído **ALD** de fórmula (IV), el producto intermedio **ZW1** puede reaccionar además con un (di)tiocarbonato, un éster de ácido cloro(di)tiofórmico, un tiocarbamato N,N-disustituido o un cloruro de ácido carbámico N,N-disustituido, en particular clorurotiocarbonato de O-metilo, clorurotiocarbonato de O-etilo, clorurotiocarbonato de O-fenilo o clorurotiocarbonato de O-p-tolilo, clorurotiocarbonato de S-metilo, clorurotiocarbonato de S-etilo, clorurotiocarbonato de S-propilo o clorurotiocarbonato de S-fenilo, clorurodiocarbonato de fenilo, tiocarbamoil-cloruro de N,N-dimetilo, tiocarbamoilcloruro de N,N-dietilo, tiocarbamoilcloruro de N-metil-N-fenilo o tiocarbamoilcloruro de N,N-difenilo, para obtener el correspondiente (di)tiouretano o -urea.

Otra posibilidad para la preparación de un aldehído **ALD** de fórmula (IV), la proporciona la reacción de un aldehído **Y1** de fórmula (V), tal y como se había mencionado anteriormente, con un compuesto de fórmula (IX),



en donde

L representa un radical seleccionado entre el grupo consistente en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo éster de ácido carboxílico, un grupo uretano unido a través de nitrógeno, un grupo dialquilamino y un grupo di- o trialquilamonio,

e Y, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> tienen los significados mencionados anteriormente.

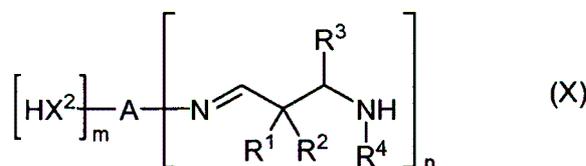
Como compuesto de fórmula (IX) son particularmente adecuados los N-cloro- o N-bromometil-N-alkuil-carbamatos, tales como éster etílico de ácido N-clorometil-N-metil-carbámico, así como N-bromometil-imida, N-bromometil-ftalimida y N-bromometil-pirrolidin-2,5-diona.

Los aldehídos **ALD** de fórmula (IV) tienen una serie de propiedades especiales. Debido a su estructura química, y también con un peso molecular relativamente bajo, no desprenden ningún olor o únicamente un olor ligero de tipo aminado. Por lo tanto, son inodoros o con poco olor. Además, en la posición α del átomo de carbono carbonilo, no tienen un átomo de hidrógeno. Por ello, sus grupos aldehído no se pueden tautomerizar en grupos enol y de este modo no reaccionan frente a los grupos isocianato. Además, no son básicos, en contraposición con los β-aminoaldehídos, por lo que se pueden almacenar particularmente bien junto con grupos isocianato, en particular también junto con grupos isocianato aromáticos. También presentan además del grupo aldehído, grupos funcionales adicionales que son capaces de formar puentes de hidrógeno. Esta debe ser posiblemente una de las razones por la que las composiciones de plástico formadas con puentes de hidrógeno, se toleran muy bien en especial en composiciones de poliuretano. No tienden a la migración ni a la exudación y solo ejercen un ligero efecto plastificante, que frecuentemente es muy ventajoso.

El aldehído **ALD** de fórmula (IV) se selecciona preferentemente entre el grupo consistente en N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilformamida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilacetamida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-butilacetamida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-(2-etilhexil)acetamida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-bencilacetamida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilbutiramida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metil-(2-etilcapronamida), N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilbenzamida, O-etil-N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilcarbamato, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-pirrolidin-2-ona, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-piperidin-2-ona, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-azepan-2-ona, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-oxazolidin-2-ona, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-tiazolidin-2-ona, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-pirrolidin-2,5-diona y N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-ftalimida.

Se prefieren las aldiminas de fórmula (I), que se obtienen a partir de la reacción de o bien al menos una amina **B1** de fórmula (III a) o al menos una amina **B2** de fórmula (III b) y por lo menos uno de los aldehídos **ALD** de fórmula (IV) preferidos mencionados.

Otra posibilidad para obtener una aldimina de fórmula (I), parte del producto intermedio **ZW2** de fórmula (X),



en donde

X<sup>2</sup> representa O o S,

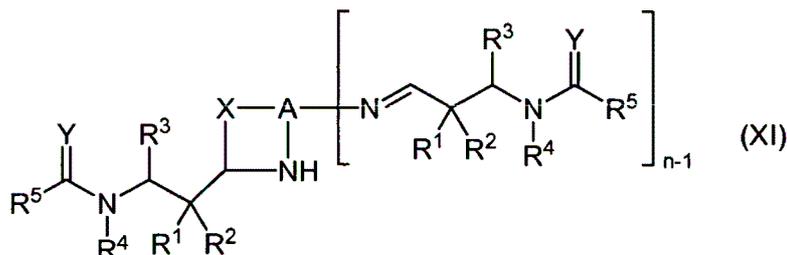
y m, n, A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen el significado mencionado anteriormente.

Para la preparación de una aldimina de fórmula (I), se puede hacer reaccionar el producto intermedio **ZW2**, en lugar del producto intermedio **ZW1** de fórmula (VIII), con por lo menos un ácido carboxílico o tiocarboxílico, preferentemente en forma de cloruro, éster o anhídrido de ácido carboxílico o tiocarboxílico, en la amida o tioamida correspondiente, o bien con al menos un carbonato o tiocarbonato, preferentemente en forma de un éster clorofórmico o cloro-tiofórmico, en el correspondiente uretano o tiouretano, siendo adecuados los mismos ácidos carboxílicos o tiocarboxílicos y carbonatos o tiocarbonatos, tal y como se han descrito en la reacción con un producto intermedio **ZW1**.

El producto intermedio **ZW2** se obtiene particularmente mediante la reacción de un producto intermedio **ZW1** correspondiente con al menos una amina **B** de fórmula (III) en una relación adecuada, no siendo adecuadas sin embargo

las aminas **B** con grupos amino secundarios. Para esta reacción se prefieren las aminas **B2** y las aminas **B1** mencionadas, en las que  $X^{1a}$  representa O o S, particularmente O.

Las realizaciones de las aldiminas de fórmula (I) que tienen al menos un grupo HX, pueden estar opcionalmente en equilibrio con formas cíclicas, tal y como se muestra en la fórmula (XI) a modo de ejemplo para las aldiminas de fórmula (I) con  $m = 1$ . Estas formas cíclicas son, en caso de aminoaldiminas, aminales cíclicos, por ejemplo, imidazolidinas o tetrahidropirimidinas; en caso de hidroxialdiminas, aminoacetales cíclicos, por ejemplo, oxazolidinas o tetrahidrooxazinas, en caso de mercaptoaldiminas, tioaminales cíclicos, por ejemplo, tiazolidinas o tetrahidrotiazinas.



En la fórmula (XI)  $n$ , A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , X e Y tienen los significados mencionados anteriormente.

Sorprendentemente, la mayoría de las aldiminas que contienen grupos HX no tienden a la ciclación. Especialmente en las aminoaldiminas, se puede mostrar con los métodos espectroscópicos IR y RMN que estos compuestos están presentes predominantemente en forma de cadena abierta, es decir en la forma de aldimina, mientras que la forma cíclica, es decir la forma aminal, no aparece o solo aparecen trazas. También las aldiminas de fórmula (I) obtenidas a partir de hidroxil- y mercaptoaminas, en las que los grupos amino primarios están separados del grupo hidroxilo o del grupo mercapto a través de una cadena de al menos 5 átomos, o a través de un anillo, apenas muestran ciclación:

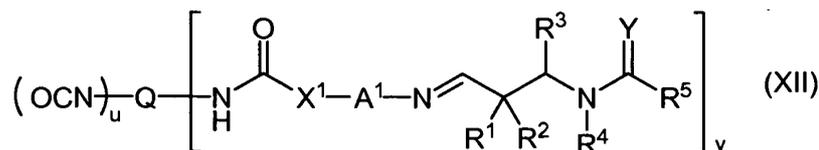
En el caso de aldiminas de fórmula (I), se trata de nuevos compuestos, no descritos hasta la fecha, con propiedades ventajosas. Contienen grupos aldimino terciarios que tampoco presentan ningún átomo de hidrógeno en la posición  $\alpha$  del átomo de carbono del grupo carbonilo y, por tanto, no se pueden tautomerizar en grupos enamino. Por ello, estos grupos aldimino presentan grupos amino primarios especialmente bien protegidos ("bloqueados"), que en ausencia de humedad no muestran reactividad o muy poca, frente a los grupos amino de compuestos reactivos. Además, las aldiminas de fórmula (I) presentan un grupo amida, tioamida, uretano, tiouretano, urea o tiourea. Las aldiminas de fórmula (I) se pueden almacenar sorprendentemente bien junto con grupos isocianato, especialmente también junto con grupos isocianato aromáticos. Posiblemente, esta buena capacidad de almacenamiento se debe a que los átomos de nitrógeno de los grupos amida, tioamida, uretano, tiouretano, urea y tiourea, apenas son básicos. Además, las aldiminas de fórmula (I) no muestran ningún olor o solo un ligero olor de tipo aminado, también en caso de un peso molecular relativamente bajo del aldehído **ALD** subyacente. También es ventajoso el hecho de que, en el caso de aldiminas de fórmula (I), se trata generalmente de compuestos líquidos.

Las aldiminas de fórmula (I) son estables al almacenamiento bajo condiciones adecuadas. En presencia de humedad, sus grupos aldimino se pueden hidrolizar formalmente en grupos amino a través de etapas intermedias, liberándose los correspondientes aldehídos **ALD** de fórmula (IV) utilizados para la producción de las aldiminas. Ya que esta reacción de hidrólisis es reversible y el equilibrio químico está claramente en el lado de la aldimina, se asume por ello que, en ausencia de compuestos reactivos con aminas, sólo una parte de los grupos aldimino se hidrolizan parcial o totalmente.

Las aldiminas de fórmula (I) se pueden emplear de forma muy amplia. Se pueden emplear, por ejemplo, siempre que puedan servir como fuente de aldehídos **ALD** de fórmula (IV) o de aminas **B** de fórmula (III). En particular, se pueden emplear en la función de aminas protegidas o de aldehídos protegidos, en sistemas reactivos con aldehído y/o con amina, en donde, si es necesario, se pueden desproteger selectivamente. En particular, tienen aplicación en sistemas en los que están presentes compuestos que reaccionan con aminas primarias. La desprotección se realiza mediante hidrólisis, por ejemplo, en contacto con humedad atmosférica o agua y se puede catalizar con ácidos.

Las aldiminas de fórmula (I) con  $m > 0$  se emplean adicionalmente en la formación de otros productos de reacción funcionalizados de esas aldiminas. De este modo, las aldiminas de fórmula (I) con  $m > 0$ , pueden reaccionar con compuestos que pueden entrar en contacto en las reacciones de adición con el grupo HX, para formar productos de adición. Los compuestos adecuados de este tipo que se incorporan en las reacciones de adición, son portadores de grupos reactivos, tales como por ejemplo, grupos isocianato, grupos epóxido, grupos anhídrido, o enlaces dobles o triples, activados de forma más o menos fuerte, tales como grupos (met)acrilato, grupos acrilamida, grupos 1-etinilcarbonilo, grupos 1-propinilcarbonilo, grupos maleimida, grupos citraconimida, grupos vinilo, grupos isopropenilo o grupos alilo. Tales productos de adición, portadores de grupos aldimino, se pueden hidrolizar, si es necesario, en aldehídos **ALD** de fórmula (IV) y compuestos con grupos amino primarios y utilizarlos a continuación en otras reacciones, por ejemplo, en reacciones de reticulación.

Entre esos productos de adición, son particularmente interesantes los productos de adición **AV** de fórmula (XII), que se pueden obtener a partir de la reacción de al menos un poliisocianato, particularmente un poliisocianato **P**, tal y como se describe más adelante en la presente memoria, con al menos una aldimina de fórmula (I a),



5 en donde

u representa 0 o 1 o 2 o 3,

v representa 1 o 2 o 3 o 4,

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

10 Q representa el radical de un poliisocianato **P** que comprende grupos isocianato (u + v), después de haber eliminado todos los grupos isocianato;

y A<sup>1</sup>, X<sup>1</sup>, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> tienen los significados mencionados anteriormente.

15 Las aldminas de fórmula (I) y los productos de adición **AV** de fórmula (XII) son particularmente adecuados para el uso en composiciones basadas en isocianatos. Se pueden utilizar particularmente como endurecedor latente o como comonomero en composiciones con uno o dos componentes, que comprenden grupos isocianato, las cuales se emplean como adhesivo, material para juntas, masa de relleno, revestimiento, recubrimiento de suelo, pintura, laca, imprimación o espuma.

20 Tal y como se ha mencionado anteriormente, las aldminas de fórmula (I) y sus productos de adición contienen grupos aldmino terciarios que no se pueden tautomerizar en grupos enamino, que comprenden grupos amino primarios particularmente bien protegidos. Junto con los compuestos que comprenden grupos isocianato, las aldminas de fórmula (I) pueden formar mezclas estables al almacenamiento, es decir, con viscosidad sustancialmente constante, bajo exclusión de humedad, teniendo en cuenta que el hidrógeno activo contenido opcionalmente en las aldminas (I), reacciona con los grupos isocianato y se forman de este modo productos de adición, como por ejemplo, los productos de adición **AV** de fórmula (XII). En particular, las mezclas que contienen grupos isocianato aromáticos libres, también son estables al almacenamiento.

25 Una composición procedente de un compuesto que comprende grupos isocianato y una aldmina de fórmula (I), reacciona en contacto con humedad, es especial en forma de humedad atmosférica, con hidrólisis de los grupos aldmino; los grupos isocianato reaccionan entonces con los grupos amino primarios que se liberan formalmente por la hidrólisis de los grupos aldmino, para formar grupos urea, liberándose un aldehído **ALD**. En relación con los grupos aldmino, los grupos isocianato en exceso reaccionan directamente con la humedad y forman a su vez grupos urea. Con una estequiometría adecuada entre los grupos isocianato y los grupos aldmino, la composición se endurece como resultado de estas reacciones; este proceso también se denomina reticulación. La reacción de los grupos isocianato con los grupos aldmino que se están hidrolizando, no tiene que tener lugar necesariamente a través de grupos amino libres. Por supuesto, también son posibles reacciones con etapas intermedias de la reacción de hidrólisis. Por ejemplo, es posible que un grupo aldmino que se están hidrolizando, reaccione en forma de un hemiaminal, directamente con un grupo isocianato.

35 Después del endurecimiento, el aldehído **ALD** liberado permanece en la composición endurecida. Se tolera con él extremadamente bien, apenas tiende a la migración o a la exudación y solo tiene un ligero efecto plastificante, lo que es frecuentemente ventajoso.

40 Otro objeto de la invención son composiciones endurecibles, de aquí en adelante denominadas también composiciones de poliuretano, que contienen al menos un poliisocianato y al menos una aldmina de fórmula (I). En caso de que la aldmina de fórmula (I) comprenda al menos un grupo HX, puede estar también en forma de un producto de adición, en particular como producto de adición **AV** de fórmula (XII).

45 Con los nombres de sustancias que comienzan con "poli", tales como polioli, poliisocianato o polialdehído, se denominan en este documento las sustancias que contienen formalmente por molécula dos o más grupos funcionales que figuran en su nombre.

El término "poliisocianato" comprende en el presente documento, los compuestos con dos o más grupos isocianato, independientemente de si se trata de polímeros con un peso molecular relativamente elevado que comprenden diisocianatos monómeros, poliisocianatos oligómeros o grupos isocianato,.

El término "polímero" comprende en el presente documento, por un lado un grupo de macromoléculas químicamente

homogéneas pero que se diferencian en relación con el grado de polimerización, masa molar y longitud de la cadena, que se han preparado a través de una reacción múltiple (polimerización, poliadición, policondensación). El término comprende por otro lado también los derivados de dicho grupo de macromoléculas procedentes de reacciones múltiples, es decir, compuestos que se han obtenido mediante reacciones, tales como adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en las macromoléculas definidas y que pueden ser químicamente homogéneos o heterogéneos. El término también incluye los denominados prepolímeros, es decir, los aductos previos de oligómeros reactivos, cuyos grupos funcionales participan en la formación de las macromoléculas.

La expresión "polímero de poliuretano" abarca todos los polímeros preparados según lo que se conoce como el procedimiento de poliadición de diisocianato. Esta también incluye los polímeros, que están casi o totalmente exentos de grupos uretano. Ejemplos de polímeros de poliuretano son poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

Las aldiminas adecuadas como aldiminas de fórmula (I) y sus realizaciones preferidas se han descrito con detalle anteriormente. Como aldimina de fórmula (I) se prefieren las aldiminas de fórmula (I a) y las aldiminas de fórmula (I b). Son especialmente preferidas las aldiminas de fórmula (I a), en las que  $HX^1$  representa un grupo hidroxilo o mercapto, especialmente un grupo hidroxilo, así como las aldiminas de fórmula (I b). Las más preferidas son las aldiminas de fórmula (I b).

Los compuestos de poliuretano pueden tener uno o dos componentes. Una composición de poliuretano de dos componentes tiene un componente **K1** que contiene al menos un poliisocianato **P**, tal y como se describe con detalle más adelante, y un componente **K2** que contiene al menos una sustancia que reacciona con isocianato. Las aldiminas de fórmula (I) pueden estar presentes generalmente en el componente **K2** en una composición de poliuretano de dos componentes. En el caso de aldiminas de fórmula (I) con un índice de  $m = 0$ , especialmente en el caso de aldiminas de fórmula (I b), esa aldimina puede formar parte del componente **K1** y/o **K2**, mientras que las aldiminas de fórmula (I), como por ejemplo la aldimina de fórmula (I a), con un índice de  $m \neq 0$ , no puede formar parte del componente **K2**, sin que tenga lugar una reacción con el poliisocianato **P**.

Un compuesto de poliuretano preferido es una composición endurecida con humedad de un componente, que contiene

a) al menos un poliisocianato **P** y

b) al menos una aldimina de fórmula (I b) y/o al menos un producto de adición **AV** de fórmula (XII).

Como "un componente" se denomina en esta memoria a una composición endurecible, en la que todos los constituyentes de la composición se almacenan mezclados en el mismo contenedor, y que es estable durante su almacenamiento durante un período prolongado, a temperatura ambiente, es decir, las propiedades de rendimiento o de uso de las mismas no sufren cambios o solo de una manera insignificante por el almacenamiento, y que se endurece a través de la acción de la humedad después de la aplicación. Como "dos componentes" se denomina a su vez una composición endurecible en la que dos componentes, es decir, **K1** o **K2**, se pueden almacenar cada uno en un recipiente propio, de forma estable.

El poliisocianato **P** es en una realización, un polímero de poliuretano **PUP** que contiene grupos isocianato.

La expresión "polímero de poliuretano" abarca todos los polímeros preparados según lo que se conoce como procedimiento de poliadición de diisocianato. Esta también incluye a los polímeros, que están casi o totalmente exentos de grupos uretano. Ejemplos de de polímeros de poliuretano son poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianurato y policarbodiimidas.

Un polímero de poliuretano **PUP** adecuado se puede obtener por la reacción de al menos un polioliol, con al menos un poliisocianato. Esta reacción puede tener lugar de modo que se hace reaccionar el polioliol y el poliisocianato mediante métodos convencionales, por ejemplo, a temperaturas de 50°C a 100°C, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, estando el poliisocianato dosificado de modo que sus grupos isocianato están en exceso estequiométrico en relación con los grupos hidroxilo del polioliol. Es ventajoso dosificar el poliisocianato de modo que se mantenga una relación de NCO/OH de 13 a 5, especialmente una de 1,5 a 3. Bajo "relación de NCO/OH" se entiende la relación del número de grupos isocianato utilizados, con el número de grupos hidroxilo utilizados. Preferentemente, después de la reacción de todos los grupos hidroxilo del polioliol, queda en el polímero de poliuretano **PUP** un contenido en grupos isocianato libres de 0,5 a 15% en peso, más preferentemente de 0,5 a 5% en peso.

Opcionalmente, el polímero de poliuretano **PUP** se puede preparar utilizando también plastificantes, sin que el plastificante utilizado contenga ningún grupo reactivo frente a isocianatos.

Para la preparación de un polímero de poliuretano **PUP** se pueden utilizar como polioles los siguientes polioles a disposición comercial o mezclas de los mismos:

- polioxialquilenpolioles, también denominados polieterpolioles u oligoeteroles, los cuales son productos de la polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano o

mezclas de los mismos, polimerizados eventualmente con ayuda de una molécula de partida con dos o varios átomos de hidrógeno activos, como por ejemplo, agua, amoníaco o compuestos con varios grupos OH o NH, tales como 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos isómeros, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, undecanodiolos, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, anilina, así como mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpolioles que tengan un grado de insaturación bajo (medido según ASTM D2849-69 y expresado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), preparados con ayuda, por ejemplo, de los catalizadores de complejo de cianuro bimetálico (catalizadores DMC), así como polioxialquilenpolioles con un grado de insaturación superior, por ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos, tales como NaOH, KOH, CsOH o álcali-alcoholatos.

Son particularmente adecuados los polioxialquilenpolioles o polioxialquilenpolioles, especialmente polioxietilendiolos, polioxipropilendiolos y polioxipropilentrioles.

Son especialmente adecuados los polioxialquilenpolioles y polioxialquilenpolioles que tienen un grado de insaturación menor de 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1.000 – 30.000 g/mol, así como polioxipropilendiolos y polioxipropilentrioles con un peso molecular de 400 – 8.000 g/mol.

Son igualmente adecuados los denominados polioxipropilendiolos rematados en los extremos con óxido de etileno ("EO-endcapped"). Los últimos son polioxipropilendiolos-polioxietilendiolos especiales que se obtienen, por ejemplo, de modo que polioxipropilendiolos puros, especialmente polioxipropilendiolos y polioxipropilentrioles, se continúan alcoxilando con óxido de etileno después de finalizar la reacción de polipropoxilación, y tienen por ello grupos hidroxilo primarios.

- Poliéter-polioles injertados con estireno-acrilonitrilo o acrilonitrilo-metilmacrilato.

- Poliéterpolioles, también denominados oligoesteroles, preparados según procedimientos conocidos, en particular la policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o la policondensación de poli(ácidos carboxílicos) alifáticos y/o aromáticos con alcoholes divalentes o polivalentes.

Poliéster-polioles particularmente adecuados son los que se preparan a partir de alcoholes divalentes a trivalentes, especialmente alcoholes divalentes, como por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,12-hidroxiestearilalcohol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dimerdiol, neopentilglicoléster de ácido hidroxipivalínico, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano o mezclas de los alcoholes mencionados anteriormente con ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos orgánicos, especialmente ácidos dicarboxílicos, o sus anhídridos o ésteres, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dímero, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido trimelítico, o mezclas de estos ácidos, así como poliéster-polioles de lactonas, tales como,  $\epsilon$ -caprolactona e iniciadores tales como los alcoholes bivalentes o trivalentes mencionados anteriormente.

Poliéster-polioles particularmente adecuados, son los poliesterioles.

- Policarbonatopolioles, tales como los que se pueden obtener mediante la reacción, por ejemplo, de los alcoholes mencionados anteriormente empleados para la formación de los poliesterpolioles, con dialquilarcarbonatos, diarilcarbonatos o fosgeno.

- Al menos dos copolímeros en bloque portadores de grupos hidroxilo, que presentan al menos dos bloques distintos con estructura de poliéter, poliéster y/o policarbonato del tipo descrito anteriormente, en particular poliéter-poliesterpolioles.

- Poliacrilatopolioles y polimetacrilatopolioles.

- Grasas y aceites polihidroxifuncionales, por ejemplo, grasas y aceites naturales, en particular aceite de ricino; o polioles obtenidos a partir de grasas y aceites naturales modificados químicamente, los denominados polioles oleoquímicos, por ejemplo, los poliésteres de epoxi o poliéteres de epoxi obtenidos por epoxidación de aceites insaturados y posterior apertura del anillo con ácidos carboxílicos o alcoholes, o polioles obtenidos por hidroformilación e hidrogenación de aceites no saturados, o polioles obtenidos a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación, tales como alcoholisis u ozonolisis y el posterior enlace químico, por ejemplo, mediante transesterificación o dimerización, de los productos de degradación o sus derivados así obtenidos. Los productos adecuados de la degradación de grasas y aceites naturales son especialmente ácidos grasos y alcoholes grasos, así como ésteres de ácidos grasos, especialmente los ésteres metílicos (FAME), que se pueden derivatizar, por ejemplo, mediante hidroformilación e hidrogenación en ésteres de hidroxiácidos grasos.

- Polihidrocarbonopolioles, también conocidos como oligohidrocarbonoles, por ejemplo, poliolefinas polihidroxifuncionales, poliisobutilenos, poliisoprenos; copolímeros polihidroxifuncionales de etilen-propileno, etilen-

- butileno o etilen-propilen-dieno, tal y como se producen, por ejemplo, en la firma Kraton Polymers; polímeros polihidroxicfuncionales de dienos, especialmente de 1,3-butadieno, que sobre todo también se pueden preparar por polimerización aniónica; copolímeros polihidroxicfuncionales de dienos, tales como 1,3-butadieno o mezclas de dienos, y monómeros de vinilo, tales como estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, isobutileno e isopreno, por ejemplo, copolímeros polihidroxicfuncionales de acrilonitrilo/butadieno, que se pueden preparar, por ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo (disponibles comercialmente por ejemplo, bajo el nombre de Hypro<sup>®</sup> (antiguo Hycar<sup>®</sup>) CTBN y CTBNX y ETBN de Nanoresins AG, Alemania, o de Emerald Performance Materials LLC); así como polímeros o copolímeros de dienos, hidrogenados polihidroxicfuncionales.
- 5
- 10 Estos polioles mencionados tienen preferiblemente un peso molecular medio de 250 a 30.000 g/mol, especialmente de 400 a 20.000 g/mol, y, tienen preferentemente una funcionalidad OH media, en el intervalo de 1,6 a 3.
- Los polioles preferidos son poliéter-polioles, poliéster-polioles, policarbonato-polioles y poliácido-polioles, preferentemente dioles y trioles. Particularmente preferidos son poliéter-polioles, especialmente polioxipropileno-polioles, y polioxipropileno-polióxietileno-polioles, así como poliéster-polioles y poliéter-poliéster-polioles líquidos.
- 15 Además de estos polioles mencionados, se pueden utilizar también pequeñas cantidades de bajo peso molecular de alcoholes divalentes o polivalentes, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, butanodiol isoméricos, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetilololano, 1,1,1-trimetilol-propano, glicerol, pentaeritritol, alcoholes de azúcar, tales como xilitol, sorbitol o manitol, azúcar tal como sacarosa, otros alcoholes superiores, productos de la alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes bivalentes y polivalentes mencionados anteriormente, así como mezclas de los alcoholes mencionados anteriormente, en la preparación de polímeros de poliuretano **PUP**. De forma similar, también se pueden utilizar también pequeñas cantidades de polioles, con una funcionalidad OH media superior a 3, por ejemplo, polioles de azúcar.
- 20
- 25 Como poliisocianatos utilizados para la preparación de un polímero de poliuretano **PUP** que comprende grupos isocianato, se emplean poliisocianatos alifáticos o alifáticos, especialmente diisocianatos.
- Como poliisocianatos aromáticos son adecuados especialmente diisocianatos o triisocianatos monoméricos, como por ejemplo, 2,4- y 2,6-toluendiisocianato y mezclas de estos isómeros (TDI), 4,4', 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y mezclas de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y de homólogos de MDI (polímeros de MDI o PMDI), 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, tris-(4-isocianatofenil)-tiofosfato, oligómeros y polímeros de los isocianatos mencionados anteriormente, así como mezclas de cualquier isocianato mencionado anteriormente. Se prefieren MDI y TDI.
- 30
- 35 Como poliisocianatos alifáticos son particularmente adecuados, di- o triisocianatos monómeros, tales como 1,4-tetrametilendiisocianato, 2-metilpentametileno-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 mezclas de estos isómeros (HTDI o H<sub>6</sub>TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isoforondiisocianato o IPDI), perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetanodiisocianato (HMDI o H<sub>12</sub>MDI), 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, isocianatos de ácido graso dímero y trímero, tales como 3,6-bis-(9-isocianatononil)-4,5-di-(1-heptenil)-ciclohexeno (dimerildiisocianato), α,α,α',α',α''-hexametil-1,3,5-mesitiltriisocianato, oligómeros y polímeros de los isocianatos mencionados anteriormente, así como mezclas de los isocianatos mencionados anteriormente. Se prefieren HDI e IPDI.
- 40
- 45 Se prefieren polímeros de poliuretano **PUP** con grupos isocianato aromáticos.
- El poliisocianato **P**, es en otra realización un poliisocianato **PI** en forma de un diisocianato o triisocianato monómero o un oligómero de un diisocianato monómero, o un derivado de un diisocianato monómero, siendo adecuados como diisocianato o triisocianato monómero, los diisocianatos y los triisocianatos aromáticos y alifáticos mencionados anteriormente.
- 50 Como poliisocianato **PI** son particularmente adecuados los oligómeros o derivados de diisocianatos monómeros, especialmente de HDI, IPDI, TDI y MDI. Los tipos disponibles comercialmente son especialmente HDI-biuret, por ejemplo, como Desmodur<sup>®</sup> N 100 y N 3200 (de Bayer), Tolonate<sup>®</sup> HDB y HDB-LV (de Rhodia) y Duranate<sup>®</sup> 24A-00 (de Asahi Kasei); HDI-isocianurato, por ejemplo, como Desmodur<sup>®</sup> N 3300, N 3600 y N 3790 BA (todos de Bayer), Tolonate<sup>®</sup> HDT, HDT-LV y HDT-LV2 (de Rhodia), Duranate<sup>®</sup> TPA-100 y THA-100 (de Asahi Kasei) y Coronate<sup>®</sup> HX (de Nippon Polyurethane); HDI uretdionas, por ejemplo, como Desmodur<sup>®</sup> N3400 (de Bayer), HDI-iminooxadiazindionas, por ejemplo, como Desmodur<sup>®</sup> XP 2410 (de Bayer), HDI alofanato, por ejemplo, como Desmodur<sup>®</sup> VP LS 2102 (de Bayer), IPDI-isocianurato, por ejemplo, en solución como Desmodur<sup>®</sup> Z 4470 (de Bayer) o en forma sólida como Vestanat<sup>®</sup> T1890/100 (de Degussa), oligómeros de TDI, por ejemplo, como Desmodur<sup>®</sup> IL (de
- 55

- Bayer); así como isocianuratos mezclados a base de TDI/HDI, por ejemplo, como Desmodur<sup>®</sup> HL (de Bayer). También son particularmente adecuados a temperatura ambiente, las formas líquidas de MDI (denominadas "MDI modificada"), que representan mezclas de MDI con derivados de MDI, tales como MDI-carbodiimidias o MDI-uretoniminas o MDI-uretanos, conocidas por ejemplo con nombres comerciales tales como Desmodur<sup>®</sup> CD, Desmodur<sup>®</sup> PF, Desmodur<sup>®</sup> PC (todos de Bayer), y mezclas de MDI y homólogos de MDI (polímeros de MDI o PMDI), a disposición bajo nombres comerciales tales como Desmodur<sup>®</sup> VL, Desmodur<sup>®</sup> VL50, Desmodur<sup>®</sup> VL R10, Desmodur<sup>®</sup> VL R20 y Desmodur<sup>®</sup> VKS 20F (todos de Bayer), Isonate<sup>®</sup> M 309, Voranate<sup>®</sup> M 229 y Voranate<sup>®</sup> M 580 (todos de Dow) o Lupranat<sup>®</sup> M 10 R (de BASF).
- Los poliisocianatos **PI** oligómeros mencionados anteriormente, son en la práctica mezclas usuales de sustancias con diferentes grados de oligomerización y/o estructuras químicas. Preferentemente, tienen una funcionalidad NCO media de 2,1 hasta 4,0 y comprenden en particular, grupos isocianurato, iminooxadiazindiona, uretdiona, uretano, biuret, alofanato, carbodiimida, uretonimina u oxadiazintriona. Preferentemente, estos oligómeros tienen un contenido bajo en diisocianatos monómeros.
- Como poliisocianato **PI**, se prefieren formas líquidas a temperatura ambiente de MDI, así como los oligómeros de HDI, IPDI y TDI, en particular los isocianuratos y los biuretes.
- En otra realización, el poliisocianato **P** es una mezcla que comprende al menos un polímero de poliuretano **PUP** y al menos un poliisocianato **PI**, tal y como se han descrito anteriormente.
- Preferentemente, el poliisocianato **P** se encuentra en forma de un polímero de poliuretano **PUP** que contiene grupos isocianato aromáticos.
- Generalmente, el poliisocianato **P** está presente en una cantidad de 5 a 95% en peso, preferentemente en una cantidad de 10 a 90% en peso, en relación con la composición total. En composiciones rellenas, es decir, composiciones que contienen una sustancia de relleno, el poliisocianato **P** está presente preferentemente en una cantidad de 5 a 60% en peso, preferentemente 10 a 50% en peso, basado en la composición total.
- La composición que se endurece con humedad de un componente, abarca además de un poliisocianato **P**, al menos una aldimina de fórmula (I b) y/o un producto de adición **AV** de fórmula (XII), formándose este último opcionalmente in situ a partir de al menos una aldimina de fórmula (I a) y el poliisocianato **P**.
- En una composición que se endurece con humedad de un componente, la relación entre la suma del número de grupos aldimino y grupos HX y el número de grupos isocianato, es ventajosamente 0,1 a 1,1, preferentemente 0,2 a 0,9, especialmente 0,5 a 0,9.
- Opcionalmente, la composición que se endurece con humedad de un componente contiene otros componentes, en particular los excipientes y aditivos que se emplean generalmente en las composiciones de poliuretano, por ejemplo, los siguientes:
- plastificantes, en especial ésteres de ácidos carboxílicos, tales como ftalatos, especialmente ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo o ftalato de diisododecilo, adipatos, especialmente adipato de dioctilo, azelatos y sebacatos, ésteres fosfóricos y sulfónicos orgánicos o polibuteno;
  - polímeros termoplásticos no reactivos, como por ejemplo, homopolímeros o copolímeros de monómeros insaturados, en particular los del grupo consistente en etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y alquil(met)acrilato, en particular polietileno (PE), polipropileno (PP), poliisobutileno, copolímeros de acetato de etilenvinilo (EVA) y poli- $\alpha$ -olefinas atácticas (APAO);
  - disolventes;
  - materiales de relleno inorgánicos y orgánicos, en particular carbonato de calcio molido o precipitado, los cuales están recubiertos opcionalmente con ácidos grasos, en particular estearatos, barita (BaSO<sub>4</sub>), harina de cuarzo, caolín calcinada, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, sílices, sobre todo sílices finamente divididos procedentes de los procesos de pirolisis, negros de carbono, especialmente negros de carbono de producción industrial (en lo sucesivo denominados "negro de humo"), polvos de PVC o esferas huecas;
  - fibras, por ejemplo de polietileno;
  - pigmentos, por ejemplo, dióxido de titanio u óxido de hierro;
  - catalizadores que aceleran la hidrólisis de los grupos aldimino, especialmente los ácidos, por ejemplo, ácidos carboxílicos orgánicos, tales como ácido benzoico, ácido salicílico o ácido 2-nitrobenzoico, anhídridos carboxílicos orgánicos tales como anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico y anhídrido hexahidrometilftálico, sililésteres de ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácido metanosulfónico, ácido p-toluensulfónico o ácido 4-dodecylbencenosulfónico, ésteres sulfónicos, otros ácidos orgánicos o inorgánicos, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácidos mencionados anteriormente;

- catalizadores que aceleran la reacción de los grupos isocianato, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño, como el diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño y dilaurato de dioctilestaño, compuestos de bismuto, como trioctato de bismuto y tris(neodecanoato) de bismuto, y compuestos que contienen grupos amino terciarios, tales como éter dietílico de 2,2'-dimorfolino y 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano;
- modificadores de la reología, por ejemplo, agentes espesantes o agentes tixotrópicos, por ejemplo, compuestos de urea, ceras de poliamida, bentonitas o sílices pirogénicas;
- aminas bloqueadas, por ejemplo, en forma de cetiminas, oxazolidinas, enaminas u otras aldiminas;
- desecantes, por ejemplo, tamices moleculares, óxido de calcio, isocianatos de alta reactividad, tales como isocianato de p-tosilo, ésteres ortofórmicos, alcoxisilanos, tales como tetraetoxisilano, organoalcoxisilanos, como viniltrimetoxisilano, y organoalcoxisilanos que tienen un grupo funcional en la posición  $\alpha$  en el grupo silano;
- promotores de la adhesión, especialmente organoalcoxisilanos ("silanos"), como por ejemplo, epoxisilano, vinilsilanos, (met)acrisilanos, isocianatosilanos, carbamatosilanos, alquilsilanos, S-(alquilcarbonil)-mercaptosilanos y aldiminosilanos, y las formas oligoméricas de estos silanos;
- estabilizadores frente al calor, la luz y la radiación UV;
- sustancias inhibidoras de la llama;
- sustancias tensioactivas, por ejemplo, agentes humectantes, agentes nivelantes, agentes desaireantes o agentes antiespumantes;
- biocidas, por ejemplo, algicidas, fungicidas o sustancias inhibidoras del crecimiento de hongos.

En el caso de empleo de tales componentes adicionales, resulta ventajoso cuidar de que éstos no afecten fuertemente a la estabilidad de la composición durante el almacenamiento. Es decir, que estos componentes no deben dar lugar a reacciones que puedan producir una reticulación, tales como la hidrólisis de los grupos aldimino o la reticulación de los grupos isocianato, en un grado significativo durante el almacenamiento. Más concretamente, esto significa que todos estos componentes no deben contener nada de agua o como máximo trazas de la misma. Puede ser aconsejable, secar química o físicamente ciertos componentes antes de incorporarlos mezclándolos en la composición.

La composición que se endurece con humedad, de un componente contiene preferiblemente al menos un catalizador. El catalizador es especialmente uno de los ácidos mencionados, tales como ácido benzoico o ácido salicílico, o uno de los compuestos metálicos mencionados, o una de las aminas terciarias mencionados. Es bien posible que sea ventajoso el uso de catalizadores diferentes o de diferentes tipos de catalizadores.

La composición descrita que se endurece con humedad, de un componente, se prepara y se almacena con exclusión de humedad. Es estable durante su almacenamiento, es decir, se puede almacenar con exclusión de la humedad en un envase o una disposición adecuados, como por ejemplo, un bidón, un balde, una bolsa, un cartucho o una botella, durante un período de varios meses, por ejemplo, sin que se altere en sus propiedades de aplicación o en sus propiedades después del endurecimiento, en un grado relevante para su uso. Usualmente la estabilidad frente al almacenamiento se determina mediante la medida de la viscosidad o de la fuerza necesaria para su extrusión.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, los grupos aldimino presentes en la composición tienen la propiedad de hidrolizarse en contacto con la humedad, para formar un aldehído **ALD** de fórmula (IV) y una amina **B** de fórmula (III), reaccionando esta última con los grupos isocianato. En relación con los grupos aldimino, los grupos isocianato en exceso reaccionan directamente con la humedad y forman a su vez grupos urea. Como resultado de estas reacciones, la composición se endurece hasta formar un material sólido; este proceso también se denomina reticulación.

La humedad necesaria para el endurecimiento puede provenir del aire (humedad atmosférica), o bien se puede poner en contacto la composición con un componente que contenga agua, por ejemplo, mediante aplicación con brocha, por ejemplo con un medio de alisado, o mediante rociado, o bien se puede añadir a la composición, al aplicarla, un componente que contenga agua, por ejemplo, en forma de una pasta que contiene agua que, por ejemplo, se entremezcla por medio de un mezclador estático.

Preferentemente, la composición se endurece mediante la humedad atmosférica.

La composición que se endurece con humedad, de un componente se endurece en general sin formación de burbujas. La tasa de endurecimiento se puede influir a través del tipo y de la cantidad de uno o varios catalizadores opcionalmente presentes, a través de la temperatura que impera durante el endurecimiento, así como de la humedad atmosférica o de la cantidad de agua añadida.

La composición que se endurece con humedad, de un componente, descrita muestra una serie de ventajas. Posee por un lado una buena estabilidad frente al almacenamiento; en un recipiente adecuado con exclusión de humedad,

se puede almacenar durante varios meses hasta un año y durante ese tiempo permanece utilizable del modo previsto. Por otro lado, cuando se pone en contacto con la humedad, se endurece rápida y totalmente para formar un material muy elástico, sustancialmente no pegajoso, con elevados módulos de dureza, elongación y elasticidad. El aldehído **ALD** de fórmula (IV) liberado durante el endurecimiento, se tolera muy bien en la composición. Muestra solo un ligero efecto plastificante sobre la composición endurecida, y no tiende a la migración ni a la exudación. También en el caso de un peso molecular relativamente bajo del aldehído **ALD** liberado, durante y después del endurecimiento, no se produce olor o solo ligeramente, lo que es una condición para muchas aplicaciones de tales composiciones, particularmente en interiores.

Las composiciones descritas se pueden utilizar como adhesivo, material para juntas, revestimiento, recubrimiento de suelo, masa de relleno, pintura, laca, imprimación o espuma, especialmente como adhesivo, material para juntas, revestimiento o recubrimiento de suelo.

Son especialmente adecuadas para aplicaciones en las que no se tolera olor o solo muy ligero, y en las que son necesarias propiedades elásticas con módulos de elasticidad relativamente elevados.

Otro aspecto de la presente invención, se refiere a un procedimiento para obturar un sustrato **S1** con un sustrato **S2**, que comprende las siguientes etapas:

i) aplicar la composición que se endurece con humedad, de un componente sobre un sustrato **S1**;

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

o

i') aplicar la composición que se endurece con humedad, de un componente sobre un sustrato **S1** y sobre un sustrato **S2**;

ii') poner en contacto mutuo la composición aplicada dentro del tiempo de uso de la composición;

en donde el sustrato **S2** consiste en el mismo materia que el sustrato **S1** o en uno diferente.

"Tiempo de uso" significa en este documento, el tiempo durante el cual se puede procesar la composición, después de que los grupos de isocianato del poliisocianato se hayan puesto en contacto con la humedad.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de sellado, el cual comprende la etapa:

i") aplicar la composición que se endurece con humedad, de un componente entre un sustrato **S1** y un sustrato **S2**, de modo que la composición esté en contacto con el sustrato **S1** y el sustrato **S2**;

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

Típicamente, el material obturante es introducido a presión en lo que se denomina una junta.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para revestir un sustrato **S1**. Este procedimiento comprende la etapa:

i''') aplicar la composición que se endurece con humedad, de un componente sobre un sustrato **S1** dentro del tiempo de uso de la composición.

En este procedimiento son apropiados sustratos **S1** y/o **S2**, en particular

- vidrio, cerámica vítrea, hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso y piedras naturales, tales como granito o mármol;

- metales o aleaciones, tales como aluminio, acero, hierro, metales no féreos, metales galvanizados;

- cuero, materiales textiles, papel, madera, materiales derivados de la madera unidos con resina, materiales compuestos de resina y textiles y otros materiales compuestos de polímero;

- plásticos, tales como poli(cloruro de vinilo) (PVC duro y blando), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), SMC (*sheet molding compounds*, compuestos de moldeo en láminas), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliéster, resinas epoxídicas, poliuretano (PUR), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), polietileno (PE) o polipropileno (PP), copolímeros de etileno/propileno (EPM) y terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), en donde los materiales sintéticos pueden haber sido sometidos a tratamiento superficial, preferentemente por medio de plasma, corona o llama;

- sustratos revestidos, tales como metales o aleaciones con revestimiento de polvo; así como pinturas y lacas.

En caso necesario, se puede someter a los sustratos a pretratamiento antes de aplicar la composición. Tales pretratamientos comprenden, en particular, procedimientos de limpieza físicos y/o químicos, por ejemplo, lijadura, abrasión con chorro de arena, cepillados o similares, o bien tratamiento con limpiadores o disolventes, o la aplicación de un inductor de la adherencia, una solución inductora de la adherencia o una imprimación.

- 5 La aplicación de la composición puede tener lugar en un amplio espectro de temperaturas. Por ejemplo, la composición se puede aplicar a temperatura ambiente. No obstante, la composición también se puede aplicar a temperaturas inferiores o superiores.

A partir de los procedimientos descritos para adherir, obturar o revestir - o bien como consecuencia del empleo de una de las composiciones descritas, como adhesivo, material obturante, masa de relleno, revestimiento, recubrimiento de suelo, pintura, laca, imprimación o espuma - se origina un artículo.

10 Este artículo es, en particular, una construcción, especialmente una construcción en altura o en horizontal, o bien una mercancía industrial o un bien de consumo, en particular una ventana, un aparato doméstico, o un medio de transporte, en particular un vehículo acuático o terrestre, preferiblemente un automóvil, un autobús, un camión, un tren o una embarcación, o bien una pieza constructiva de un medio de transporte, o bien un artículo de la industria del mueble, textil o del embalaje.

### Ejemplos

#### Descripción de los métodos de medida

Los **espectros infrarrojos** se midieron en un instrumento FT-IR 1600 de Perkin-Elmer (unidad de medida ATR horizontal con cristal de ZnSe). Las muestras líquidas se aplicaron sin diluir en forma de películas, las muestras sólidas se diluyeron en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Las bandas de absorción se indican en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (ventana de medición: 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ).

Los **espectros  $^1\text{H-RMN}$**  se midieron con un espectrómetro de tipo Bruker DPX-300 a 300,13 MHz; los desplazamientos químicos  $\delta$  se indican en ppm en relación con tetrametilsilano (TMS), las constantes de acoplamiento  $J$  se indican en Hz. Los seudomodelos de acoplamiento y los modelos verdaderos no se diferenciaron.

25 La **viscosidad** se midió en un viscosímetro de cono y placa Physica UM (diámetro del cono 20 mm, ángulo del cono  $1^\circ$ , distancia de la punta del cono a la placa 0,05 mm, velocidad de cizalladura desde 10 hasta 1000  $\text{s}^{-1}$ ).

El **contenido en amina**, es decir, el contenido total de grupos aldímico y grupos amino libres en los compuestos preparados, se determinó por titulación (con  $\text{HClO}_4$  0,1 N en ácido acético glacial, frente a violeta cristal), y se indica siempre en mmol N/g.

#### Preparación de aldehídos

##### **N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilacetamida**

En un matraz redondo con refrigerante de reflujo, se dispusieron previamente bajo atmósfera de nitrógeno y agitación, 20,0 g (0,17 mol) de 2,2-dimetil-3-metilamino-propanal. Se añadieron lentamente por goteo 30,0 g (0,52 mol) de anhídrido acético, la mezcla se mezcló con 0,1 g de ácido para-toluensulfónico y se calentó durante 1 h a  $120^\circ\text{C}$ . Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se mezcló con 100 ml de agua, se neutralizó con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se extrajo varias veces con acetato de etilo, la fase orgánica reunida se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se concentró. El aceite marrón así obtenido se fraccionó a vacío. El producto se destiló a una temperatura de cabeza de  $93-95^\circ\text{C}$  y a una presión de 3 mbar. Rendimiento: 8,2 g (30% de la teoría) de un líquido incoloro y casi inodoro, que cristaliza en reposo.

40 IR: 3418br, 2971, 2939, 2875, 2815, 1786, 2726, 2711 (CHO), 1718 (C=O aldehído), 1624 (C=O amida), 1487, 1464, 1405, 1364, 1320, 1263, 1202, 1125, 1108, 1086, 1040, 1007, 973, 951, 923, 904, 873, 772, 733.

##### **N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-pirrolidin-2-ona**

En un matraz redondo con refrigerante de reflujo, se dispusieron previamente bajo atmósfera de nitrógeno, 40,0 g (0,48 mol) de 2-pirrolidinona, 39,2 g (0,48 mol) de formaldehído acuoso al 36% y 37,3 g (0,52 mol) de isobutiraldehído, y se mezclaron bajo fuerte agitación con 10,0 g de ácido clorhídrico concentrado, mientras tanto la mezcla hervía fuertemente. Una vez que la ebullición había disminuido, la mezcla se calentó en un baño de aceite ( $100^\circ\text{C}$ ), hasta ebullición y se mantuvo la ebullición durante una noche. La mezcla de reacción amarilla clara se neutralizó con  $\text{NaOH}$  2 N, se extrajo dos veces con acetato de etilo, las fases orgánicas reunidas se lavaron con solución salina, se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se concentró completamente en un evaporador rotativo. El aceite amarillo oscuro obtenido se fraccionó a vacío. El producto se destiló a una temperatura de cabeza de  $71^\circ\text{C}$  y a una presión de  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar. Rendimiento: 14,8 g (19% de la teoría) de un líquido incoloro y casi inodoro.

50 IR: 3429br, 2969, 2961sh, 2930, 2897, 2872, 2837sh, 2786, 2758, 2711 (CHO), 1720 (C=O aldehído), 1678 (C=O amida), 1494, 1462, 1438sh, 1421, 1400, 1380, 1365, 1333, 1314, 1286, 1259, 1225, 1152, 1103, 1062, 1024, 1002,

992, 975, 935, 908, 890sh, 867, 772, 672.

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  9,58 (s, 1H, CHO), 3,41 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 3,33 (t,  $J = 7,0$ , 2 H,  $\overline{\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 2,36 (t,  $J = 8,1$ , 2 H,  $\overline{\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 1,99 (m, 2 H,  $\overline{\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 1,10 (s, 6 H,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).

#### 5 **N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-azepan-2-ona**

En un matraz redondo con refrigerante de reflujo, se dispusieron previamente bajo atmósfera de nitrógeno, 80,5 g (0,71 mol) de  $\epsilon$ -caprolactama, 59,3 g (0,71 mol) de formaldehído acuoso al 36% y 56,4 g (0,78 mol) de isobutiraldehído y se mezclaron con fuerte agitación con 13,4 g de ácido clorhídrico concentrado (ligera exotermia). A continuación, la mezcla se calentó en un baño de aceite (100°C) hasta ebullición y se mantuvo la ebullición durante una noche. La mezcla de reacción amarillenta transparente se neutralizó con NaOH 2 N, se extrajo dos veces con acetato de etilo, las fases orgánicas reunidas se lavaron con solución salina, se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$  y se concentraron completamente en un evaporador rotativo. El aceite amarillo obtenido se fraccionó a vacío. El producto se destiló con una temperatura de cabeza de 98°C y a una presión de  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar. Rendimiento: 20,7 g (15% de la teoría) de un líquido incoloro e inodoro que en reposo cristalizaba.

15 IR: 3415br, 2961, 2926, 2855, 2717 (CHO), 1720 (C=O aldehído), 1635 (C=O amida), 1479, 1456, 1443, 1419, 1398, 1365, 1353, 1329, 1310, 1292sh, 1258, 1222, 1197, 1183, 1157, 1137, 1121, 1083, 1060, 1021, 998, 975, 969sh, 954, 944, 923, 909, 890, 872, 839, 815, 771, 735, 723, 703.

20  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  9,55 (s, 1H, CHO), 3,47 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 3,36 (m, 2 H,  $\overline{\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 2,52 (m, 2 H,  $\overline{\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 1,67 (m, 6 H,  $\overline{\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 1,09 (s, 6 H,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).

#### **N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilformamida**

25 En un matraz redondo con refrigerante de reflujo, se dispusieron previamente bajo atmósfera de nitrógeno, 59,7 g (1,00 mol) de N-metilformamida, 84,3 g (1,00 mol) de formaldehído acuoso al 36% y 78,6 g (1,10 mol) de isobutiraldehído y se mezclaron bajo fuerte agitación con 18,2 g de ácido clorhídrico concentrado (ligera exotermia). A continuación, la mezcla se calentó en un baño de aceite (100°C) hasta ebullición y se mantuvo la ebullición durante una noche. La mezcla de reacción amarilla clara se enfrió a temperatura ambiente, se neutralizó con NaOH 2 N, se extrajo dos veces con acetato de etilo, las fases orgánicas reunidas se lavaron con solución salina, se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$  y se concentraron completamente en un evaporador rotativo. El aceite amarillo oscuro obtenido se fraccionó a vacío. El producto se destiló con una temperatura de cabeza de 63°C y a una presión de  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar. Rendimiento: 20,2 g (14% de la teoría) de un líquido incoloro, con ligero olor picante.

30 IR: 3412br, 2963, 2931, 2872, 2815sh, 2710 (CHO), 1724 (C=O aldehído), 1667 (C=O amida), 1471, 1444, 1426sh, 1395, 1365, 1302, 1275, 1254, 1181, 1142, 1100, 1071sh, 1047, 990, 973, 953, 914, 883, 858, 772, 747, 710.

#### Preparación de aldiminas

##### **Ejemplo 1: aldimina A-1**

35 En un matraz redondo con refrigerante de reflujo, se dispusieron previamente bajo atmósfera de nitrógeno, 2,91 g (18,5 mmol) de N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilacetamida, y a temperatura ambiente se introdujo con agitación 1,28 g (15,4 mmol N) de solución de 1,6-hexametilendiamina (70% en peso de agua; contenido en amina 12,16 mmol N/g). A continuación, la mezcla se calentó en un baño de aceite y los componentes volátiles se eliminaron a vacío (10 mbar, 80°C). Rendimiento: 3,45 g de un aceite amarillo pálido, casi inodoro, con un contenido en amina de 4,74 mmol N/g y una viscosidad de 630 mPa·s a 20°C.

40 IR: 2959, 2930, 2854, 2827sh, 1644 (C=O, C=N), 1484, 1460, 1430, 1400, 1362, 1312, 1262, 1200, 1181sh, 1120, 1109, 1086, 1030, 1016, 978, 938, 904, 894, 860, 788, 764, 730.

##### **Ejemplo 2: aldimina A-2**

45 Bajo las mismas condiciones que se han descrito para la aldimina **A-1**, se hicieron reaccionar 10,00 g (59 mmol) de N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-pirrolidin-2-ona con 4,00 g (49 mmol N) de 1,6-hexametilendiamina (70% en agua; contenido en amina 12,16 mmol N/g). Rendimiento: 11,57 g de un aceite amarillo pálido, casi sin olor, con un contenido en amina de 4,13 mmol N/g y una viscosidad de 2,0 Pa·s a 20°C.

IR: 3410br, 2957, 2927, 2854, 2830sh, 1682 (C=O), 1666sh (C=N), 1493, 1461, 1434sh, 1418, 1392, 1363, 1331, 1313, 1284, 1261, 1222, 1150, 1108, 1057, 1023, 993, 944sh, 934, 911, 883, 854, 787, 758, 728, 675, 665.

50  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  7,56 (t,  $J = 1,3$ , 2 H, CH=N), 3,36 (t,  $J = 7,0$ , 4 H,  $\overline{\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 3,35 (txd,  $J = 7,0/1,3$ , 4 H, CH=N- $\text{CH}_2$ ), 3,32 (s, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2,34 (t,  $J = 8,1$ , 4 H,  $\overline{\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 1,97 (m, 4 H,

$\overline{\text{NC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ) 1,55 (*m*, 4 H, CH=N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 130 (*m*, 4 H, CH=N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,09 (*s*, 12 H, NCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### Ejemplo 3: aldimina A-3

5 Bajo las mismas condiciones que se han descrito para la aldimina **A-1**, se hicieron reaccionar 12,67 g (64 mmol) de N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-azepan-2-ona con 6,46 g (53 mmol N) de polieterdiamina (Jeffamine<sup>®</sup> D-230, Huntsman, contenido en amina 8,29 mmol N/g) y se concentraron a vacío ( $4 \cdot 10^{-2}$  mbar) a 120°C hasta tener un peso constante. Rendimiento: 16,50 g de una miel amarilla sin olor, con un contenido en amina de 3,18 mmol N/g y una viscosidad de 23,5 Pa·s a 20°C.

IR: 3420br, 2964, 2927, 2856, 1645 (C=O y C=N), 1480, 1465sh, 1455, 1444, 1417, 1392, 1367, 1328, 1310, 1291, 1260, 1228, 1196, 1133sh, 1104, 1096sh, 1084sh, 1015, 992, 975, 953, 939, 913, 879, 839, 817, 784, 735, 706.

10 <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ 7,58 (*m*, 2 H, CH=N), 3,6-2,8 (*m*, aprox. 19,6 H, NCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y  $\overline{\text{NC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  y N/OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)), 2,50 (*m*, 4 H,  $\overline{\text{NC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ) 1,75-1,55 (*m*, 12 H,  $\overline{\text{NC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 1,15-1,05 (*m*, aprox. 23,6 H, NCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y N/OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)).

### 15 Ejemplo 4: aldimina A-4

Bajo las mismas condiciones que se han descrito para la aldimina **A-1**, se hicieron reaccionar 10,45 g (73 mmol) de N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilformamida con 5,05 g (61 mmol N) de solución de 1,6-hexametilendiamina (70% en agua; contenido en amina 12,16 mmol N/g). Rendimiento: 11,54 g de un aceite amarillento, con olor ligeramente picante, con un contenido en amina de 5,03 mmol N/g y una viscosidad de 1010 mPa·s a 20°C.

20 IR: 3430br, 2955, 2926, 2855, 2829, 1727, 1666 (C=O, C=N), 1465, 1443sh, 1424, 1390, 1362, 1339sh, 1303, 1273, 1254, 1221sh, 1182, 1162sh, 1143, 1093, 1067sh, 1046, 992, 975sh, 953, 932sh, 914, 865, 789, 744, 710, 658.

### Ejemplo 5: aldimina A-5

25 Bajo las mismas condiciones que se han descrito para la aldimina **A-1**, se hicieron reaccionar 10,00 g (59 mmol) de N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-pirrolidin-2-ona con 5,07 g (48 mmol N) de 2-(2-aminoetoxi)-etanol (DGA; Diglycolamine<sup>®</sup> Agent, Huntsman; contenido en amina 9,46 mmol N/g). Rendimiento: 14,11 g de un aceite amarillo pálido, casi inodoro, con un contenido en amina de 3,39 mmol N/g y una viscosidad de 630 mPa·s a 20°C.

IR: 3400br (OH), 2958, 2925, 2908, 2867, 1680sh (C=O), 1664 (C=N), 1493, 1463, 1438, 1421, 1393, 1363, 1332, 1314, 1287, 1262, 1226, 1123, 1060, 1024sh, 991, 946, 934, 899, 885, 858, 814, 788, 759, 674sh, 669.

30 <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ 7,64 (*t*, *J* = 1,3, 1 H, CH=N), 3,71 y 3,57 (2xm, 2x4 H, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3,40 (*t*, *J* = 7,0, 2 H,  $\overline{\text{NC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 3,31 (*s*, 2 H, NCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,35 (*t*, *J* = 8,1, 2 H,  $\overline{\text{NC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 1,98 (*m*, 2 H,  $\overline{\text{NC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ), 1,11 (*s*, 6 H, NCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### Preparación de composiciones endurecibles

### 35 Ejemplos 6 a 10 y Ejemplo comparativo 11:

En un vaso de polipropileno con cierre roscado se mezcló el polímero de poliuretano **P1** o el polímero de poliuretano **P2**, cuyas preparaciones se describen a continuación, mediante una mezcladora centrífuga (SpeedMixer<sup>®</sup> DAC 150, FlackTek Inc.; 1 min. a 2500 rpm) con una aldimina, así como con catalizadores hasta obtener una masa homogénea. La masa así obtenida se llevó inmediatamente a un tubo de aluminio esmaltado en el interior y se cerró estanco al aire. Los polímeros de poliuretano utilizados, las aldiminas y los catalizadores para cada ejemplo, se muestran en la Tabla 1 en partes en peso.

El polímero de poliuretano **P1** se preparó del modo siguiente:

45 Se hicieron reaccionar 4000 g de polioxipropilendiol (Acclaim<sup>®</sup> 4200 N, Bayer; índice de OH 28,5 mg de KOH/g) y 520 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (4,4'-MDI, Desmodur<sup>®</sup> 44 MC L, Bayer) mediante un método conocido, a 80°C, para formar un polímero de poliuretano terminado en NCO que tenía un contenido en grupos isocianato libres de 1,9% en peso.

El polímero de poliuretano **P2** se preparó del modo siguiente:

50 Se hicieron reaccionar 590 g de polioliol Acclaim<sup>®</sup> 4200 N (polioxipropilendiol, índice de OH 28,5 mg de KOH/g, Bayer), 1180 g de polioliol Caradol<sup>®</sup> MD34-02 (polioxipropileno-polioxietileno-triol, índice de OH 35,0 mg de KOH/g, Shell) y 230 g de diisocianato de isoforona (IPDI; Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa), según un método conocido, a 80°C, para formar un polímero de poliuretano terminado en NCO, con un contenido en grupos isocianato libres de 2,1% en peso.

Ejemplo	6	7	8	9	10	11 (comp.)
PUR-polímero <b>P1</b>	50,0	50,0	50,0	-	-	50,0
PUR-polímero <b>P2</b>	-	-	-	50,0	50,0	-
Aldimina	<b>A-1,</b> 3,34	<b>A-2,</b> 3,84	<b>A-3,</b> 4,97	<b>A-4,</b> 3,47	<b>A-5,</b> 2,58	-
ácido salicílico	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	-
catalizador de estaño <sup>a</sup>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	-
[aldimina/NCO] <sup>b</sup>	0,70	0,70	0,70	0,70	0,35	-
[(aldimina+HX)/NCO] <sup>c</sup>	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	-

Tabla 1: Composición de los ejemplos 6 a 11.

<sup>a</sup> 5% en peso de dilaurato de dibutylestano en ftalato de diisododecilo. <sup>b</sup> Relación entre el número de grupos aldímico y el número de grupos isocianato. <sup>c</sup> Relación entre la suma del número de grupos aldímico y grupos HX, y el número de grupos isocianato

5

Las composiciones así obtenidas se sometieron a ensayo del modo siguiente:

Como medida para la estabilidad frente al almacenamiento se determinó la variación de la **viscosidad** durante el almacenamiento en condiciones de calor. Para ello, se almacenó la composición en un tubo cerrado en un horno a 60°C y la viscosidad se midió a 20°C la primera vez después de 4 h (= "viscosidad después de 4h") y una segunda vez después de 7 días (= "viscosidad después de 7 d") de almacenamiento. La estabilidad frente al almacenamiento se calcula a partir del porcentaje de aumento del segundo valor de la viscosidad, frente al primero. Para ello el aumento de la viscosidad se calcula en %, según la siguiente fórmula:

10

$$[(\text{viscosidad después de 7d} / \text{viscosidad después de 4 h}) - 1] \times 100\%$$

15

Para medir el tiempo de formación de una película (tiempo hasta la ausencia de pegajosidad "tack-free time"), una pequeña porción de la composición que se había almacenado a 60°C durante 4 horas, se aplicó en un espesor de capa de aprox. 2 mm sobre cartón, y bajo condiciones climáticas convencionales (23 ± 1°C, 50 ± 5% de humedad relativa del aire), y se determinó el tiempo que transcurría hasta que al tocar levemente la superficie de la composición con una pipeta de polietileno de LDPE, por primera vez, no quedaba ningún residuo sobre la pipeta.

20

Para determinar las propiedades mecánicas, la parte principal de la composición se utilizó para producir películas de grosor aprox. 3 mm, mediante el vertido de la composición en un molde plano de PTFE y dejando endurecer durante 7 días, bajo condiciones climáticas convencionales. Se obtuvieron películas de poliuretano transparentes, exentas de pegajosidad y elásticas, que estaban completamente exentas de burbujas. De las películas se perforaron pesas con una longitud de 75 mm, una longitud de elemento central de 30 mm y un ancho del elemento central de 4 mm, y se sometieron a ensayo según DIN EN 53504, para estudiar la **resistencia a la tracción**, el **alargamiento de rotura** y el **módulo de elasticidad** (con un estiramiento de 0,5-5%) (velocidad de tracción: 200 mm/min).

25

Se enjuició, además, cualitativamente la **formación de burbujas** (con ayuda de la cantidad de burbujas que se formaban durante el endurecimiento de la película), así como el **olor**.

Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla 2.

Ejemplo	6	7	8	9	10	11 (comp.)
Viscosidad después de 4 h [Pa.s]	33,1	32,0	29,5	23,1	38,7	35,3
Viscosidad después de 7 d [Pa.s]	38,0	34,2	33,3	30,0	58,0	38,1
Aumento de la viscosidad [%]	15	7	13	30	50	8
Tiempo de formación de película [min]	20	20	45	90	75	>480
Resistencia a la tracción [MPa]	3,5	2,1	1,4	1,4	1,2	s.d.
Alargamiento de rotura [%]	590	550	720	330	450	s.d.
Módulo E [MPa]	9,6	8,0	1,5	1,3	1,0	s.d.
Formación de burbujas	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	muchas
Olor	poco	poco	ninguno	poco	poco	ninguno

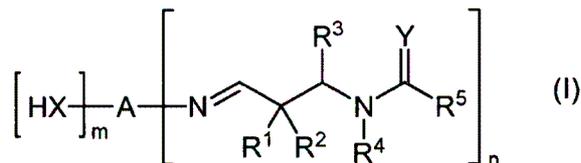
30

Tabla 2: Propiedades de los ejemplos 6 a 11.

s.d. significa "sin determinar" (demasiadas burbujas).

REIVINDICACIONES

1. Aldimina de formula (I)



5 en donde

Y representa O o S;

A representa o bien el radical (n+m)-valente de una amina después de eliminar n grupos amino primarios y m grupos HX,

10 o bien junto con R<sup>7</sup> representa un radical hidrocarburo (n+2+m)-valente con 3 a 20 átomos de carbono, el cual incluye opcionalmente al menos un heteroátomo, especialmente en forma de oxígeno de función éter o nitrógeno de función amina terciaria;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>

representan o bien cada uno, independientemente entre sí, un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono,

15 o juntos representan un radical hidrocarburo bivalente con 4 a 12 átomos de carbono, que forma parte de un anillo carbocíclico, sustituido opcionalmente, que tiene 5 a 8 átomos de carbono, preferentemente 6;

R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo, arilalquilo o alcoxicarbonilo con 1 a 12 átomos de carbono;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>

20 representan juntos o bien un radical divalente que tiene opcionalmente átomos de oxígeno o de azufre, con 2 a 10 átomos de carbono, que forma parte de un anillo de 5, 6 o 7 miembros, opcionalmente sustituido,

o

R<sup>4</sup> representa un radical alquilo, cicloalquilo, arilalquilo o acilo con 1 a 10 átomos de carbono, y

25 R<sup>5</sup> representa un átomo de hidrógeno o un radical monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, seleccionado entre el grupo consistente en un radical alquilo, cicloalquilo, arilalquilo, arilo, -OR<sup>5'</sup>, -SR<sup>5'</sup> y NR<sup>5'</sup>R<sup>5''</sup>,

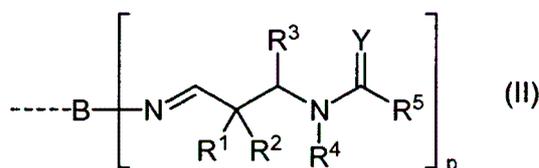
en donde R<sup>5'</sup> y R<sup>5''</sup> representan cada uno un radical hidrocarburo o juntos un radical alquilenos que forma parte de un anillo de 5, 6 o 7 miembros;

X representa O o S o N-R<sup>6</sup> o N-R<sup>7</sup>,

en donde R<sup>6</sup>

30 representa un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, que opcionalmente tiene al menos un grupo éster carboxílico, nitrilo, nitro, éster fosfónico, sulfona o éster sulfónico,

o representa un sustituyente de fórmula (II),



en donde

35 p representa 0 o un número entero de 1 a 10.000 y

B representa un radical hidrocarburo (p+1)-valente, que contiene opcionalmente oxígeno de función éter, nitrógeno de función amina terciaria, grupos hidroxilo, grupos amino secundarios o grupos mercapto; y

R<sup>7</sup> representa junto con A un radical hidrocarburo (n+2.m)-valente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, particularmente en forma de oxígeno de función éter o nitrógeno de función amina terciaria;

n representa 1 o 2 o 3 o 4, y

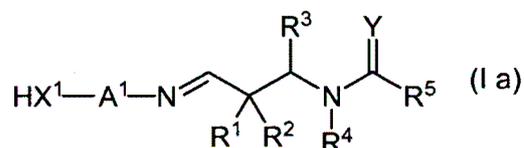
m representa 0 o 1 o 2 o 3 o 4,

con la condición de que m + n representa 2 o 3 o 4 o 5.

2. Aldimina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque R<sup>4</sup> representa un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo o bencilo y R<sup>5</sup> representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, bencilo, metoxi, etoxi, propoxi o isopropoxi.

3. Aldimina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> forman juntos – con la inclusión del átomo de nitrógeno y del grupo carbonilo o tiocarbonilo – un anillo de 2-pirrolidona, un anillo de pirrolidin-2,5-diona, un anillo de piperidin-2-ona, un anillo de piperidin-2,6-diona, un anillo de azepan-2-ona, un anillo de oxazolidin-2-ona o un anillo de tiazolidin-2-ona, estando tal anillo opcionalmente sustituido.

4. Aldimina de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque se trata de una aldimina de fórmula (I a)



en la que

A<sup>1</sup> representa o bien un radical hidrocarburo divalente con 2 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, en particular en forma de oxígeno de función éter o nitrógeno de función amina terciaria,

o

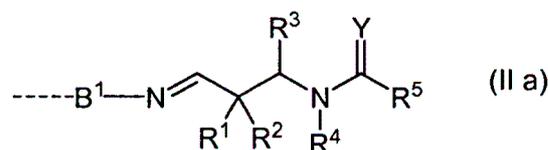
representa junto con R<sup>9</sup> un radical hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente por lo menos un heteroátomo, en especial en forma de oxígeno de función éter o de nitrógeno de función amina terciaria;

X<sup>1</sup> representa O o S o N-R<sup>8</sup> o N-R<sup>9</sup>,

representando R<sup>8</sup>

o bien un radical hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, que comprende opcionalmente al menos un grupo éster carboxílico, nitrilo, nitro, éster fosfónico, sulfona o éster sulfónico,

o un sustituyente de la fórmula (II a),



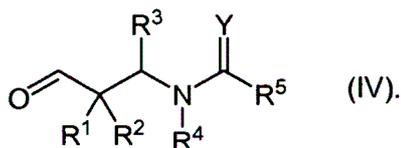
representando B<sup>1</sup> un radical hidrocarburo bivalente, que comprende opcionalmente un oxígeno de función éter o un nitrógeno de función amina terciaria con 2 a 12 átomos de carbono; y

R<sup>9</sup> representa junto con A<sup>1</sup> un radical hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de carbono, que opcionalmente comprende al menos un heteroátomo, en particular en forma de un oxígeno de función éter o de un nitrógeno de función amina terciaria;

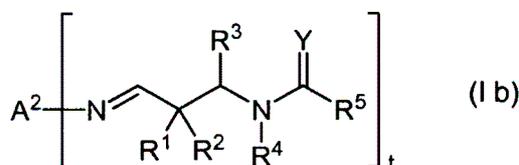
con la condición de que A<sup>1</sup> no presente ningún hidrógeno activo.

5. Aldimina de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque se obtienen por la reacción de al menos

- una amina **B1**, que se selecciona entre el grupo consistente en N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, dietilentriamina (DETA), dipropilentiamina (DPTA), bis-hexametilentiamina (BHMT), diaminas grasas, en particular N-cocoalquil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-sojaalquil-1,3-propanodiamina y N-seboalquil-1,3-propanodiamina; 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxiethylbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina, 3-(2-hidroxi-etoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi)-propilamina y 3-(6-hidroxi-hexiloxi)-propilamina, con al menos un aldehído **ALD** de fórmula (IV)



- 10 6. Aldimina de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque se trata de una aldimina de fórmula (I b),



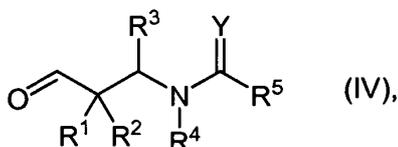
en la que

t representa 2 o 3;

- 15  $A^2$  representa el radical de una amina **B2** después de eliminar t grupos amino primarios, con la condición de que la aldimina de fórmula (I b) no presente ningún hidrógeno activo.

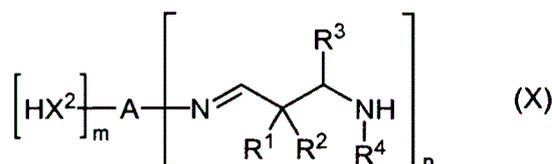
7. Aldimina de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque la **amina B2** se selecciona entre el grupo consistente en 1,6-hexametilendiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,3-pentanodiamina (DAMP), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (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)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, polioxialquilen-poliaminas con dos o tres grupos amino, 1,3- y 1,4-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina, 4,4', 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano y mezclas de las poliaminas mencionadas.

- 25 8. Aldimina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, obtenida por la reacción de al menos una amina **B1** o **B2** con al menos un aldehído **ALD** de fórmula (IV)



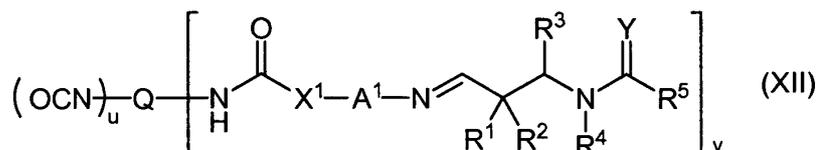
- 30 seleccionado entre el grupo consistente en N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilformamida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilacetamida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-butilacetamida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-(2-etilhexil)acetamida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-bencilacetamida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilbutiramida, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metil-(2-etilcapronamida), N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilbenzamida, O-etil-N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metilcarbamato, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-pirrolidin-2-ona, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-piperidin-2-ona, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-azepan-2-ona, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-oxazolidin-2-ona, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-tiazolidin-2-ona, N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-pirrolidin-2,5-diona y N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-ftalimida.

- 35 9. Aldimina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque se obtiene a partir de un producto intermedio **ZW2** de fórmula (X),



en donde  $\text{X}^2$  representa O o S.

10. Producto de adición **AV** de fórmula (XII), obtenido a partir de la reacción de al menos un poliisocianato **P** con al menos una aldimina de fórmula (I a) de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 o 5 u 8,



5

en donde

Q representa el radical de un poliisocianato **P** que comprende (u + v) grupos isocianato, después de la eliminación de todos los grupos isocianato;

u representa 0 o 1 o 2 o 3,

10 v representa 1 o 2 o 3 o 4,

con la condición de que (u + v) represente 2 o 3 o 4.

11. Composición que se endurece con humedad, de un componente, que contiene

a) al menos un poliisocianato **P** y

15 b) al menos una aldimina de fórmula (I b) de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8 y/o al menos un producto de adición **AV** de fórmula (XII) de acuerdo con la reivindicación 10.

12. Composición que se endurece con humedad, de un componente de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada porque el poliisocianato **P** representa un polímero de poliuretano **PUP** que tiene grupos isocianato aromáticos y que se puede obtener por la reacción de al menos un poliol con al menos un diisocianato monómero aromático.

20 13. Procedimiento para obtener un sustrato **S1** con un sustrato **S2**, que comprende las siguientes etapas

i) aplicar una composición que se endurece con humedad, de un componente de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, sobre un sustrato **S1**;

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

o

25 i') aplicar una composición que se endurece con humedad, de un componente de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, sobre un sustrato **S1** y sobre un sustrato **S2**;

ii') poner en contacto mutuo la composición aplicada dentro del tiempo de uso de la composición;

en donde el sustrato **S2** consiste en el mismo material que el sustrato **S1** o en uno diferente.

30 14. Composición endurecida obtenida por la reacción de una composición que se endurece con humedad, de un componente, de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, con humedad en particular en forma de humedad atmosférica.

15. Uso de una aldimina de fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 o de un producto de adición **AV** de fórmula (XII) de acuerdo con la reivindicación 10, en adhesivos, material para juntas, revestimientos o recubrimientos de suelo.