

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 533**

51 Int. Cl.:

C07D 295/108 (2006.01)

C07D 295/13 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C07C 251/08 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2008 PCT/EP2008/059267**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2009 WO09010522**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008 E 08786166 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2178828**

54 Título: **Aldiminas y composiciones que contienen aldimina**

30 Prioridad:

16.07.2007 EP 07112503

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

25.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BURCKHARDT, URS

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 744 533 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aldiminas y composiciones que contienen aldimina

5 **Campo técnico**

La invención se refiere al campo de las aldiminas.

10 **Estado de la técnica**

10 Las aldiminas son productos de condensación de aminas primarias y aldehídos, y representan una clase de sustancias conocida desde hace tiempo. Al contacto con el agua, las aldiminas pueden hidrolizarse dando las aminas y aldehídos correspondientes. Debido a esta particularidad, pueden usarse como forma protegida de aminas, o de aldehídos. De este modo, las aldiminas se emplean, por ejemplo, en la química del poliuretano, donde sirven como reticulantes activables por humedad, denominadas "aminas bloqueadas" o "agentes endurecedores latentes", para composiciones que presentan grupos isocianato de uno o dos componentes.

20 Las ventajas del uso de aldiminas como agentes endurecedores latentes en sistemas que presentan grupos isocianato se encuentran en particular en que puede evitarse la generación de burbujas de gas indeseadas, dado que la reacción de endurecimiento a través de la amina bloqueada, a diferencia de la reacción directa de isocianatos con humedad, no transcurre con liberación de dióxido de carbono (CO₂), y que pueden conseguirse mayores velocidades de endurecimiento y/o tiempos abiertos más largos. El empleo de aldiminas como agentes endurecedores latentes en composiciones que presentan grupos isocianato puede en cambio, también, provocar problemas. En las composiciones de un componente, la estabilidad en almacenamiento puede verse considerablemente limitada por la presencia de la aldimina. En función de los aldehídos usados para la producción de la aldimina y liberados de nuevo durante la reacción de endurecimiento, las composiciones pueden presentar además un olor muy fuerte, que no es tolerable para muchas aplicaciones.

30 El documento WO 2004/013088 A1 describe polialdiminas inodoras, que se preparan a partir de poliaminas primarias y aldehídos inodoros. El documento WO 2007/036571 A1 describe aldiminas inodoras que contienen al menos un grupo hidroxilo, mercapto o amino secundario, que pueden obtenerse asimismo partiendo de aldehídos inodoros. En el documento EP 1 384 709 A1 se describen polialdiminas que se usan en composiciones como adhesivo, sellador, recubrimiento o revestimiento. El documento EP 1 772 447 A1 divulga aldiminas con hidrógeno activo y su uso como reticulante protegido para un precursor de plástico.

35 Estos aldehídos inodoros, en composiciones poliméricas, en particular en composiciones de poliuretano, pueden tener un efecto muy plastificante, lo que puede ser indeseable. El peso molecular relativamente alto de los aldehídos lleva, aparte de esto, a que las aldiminas preparadas a partir de esto, tengas que emplearse como agentes endurecedores latentes en una cantidad relativamente mayor, lo que puede hacer que se emplee sea caro.

40 Por Eric C. Brown et al: "Modular syntheses of multidentate ligands with variable N-donors: applications to triand tetracopper(I) complexes" (Dalton Transactions, 8 de junio de 2007, páginas 3035 a 3042) así como por el documento DE 4212795 A1 se conocen aldiminas.

45 **Descripción de la invención**

Es objetivo de la presente invención proporcionar nuevas aldiminas, que pueden emplearse como agentes endurecedores latentes en composiciones endurecibles, en particular en composiciones que presentan grupos isocianato de uno o dos componentes.

50 Sorprendentemente se descubrió que las aldiminas según la reivindicación 1 consiguen este objetivo y presentan propiedades ventajosas. Se trata a este respecto de compuestos principalmente volátiles a temperatura ambiente, que apenas presentan olor a aldehído y que pueden producirse a partir de sustancias de base que pueden obtenerse adecuadamente en un procedimiento sencillo a partir de aminas primarias y aldehídos alifáticos con impedimento estérico, que presentan un grupo amino terciario. Las aldiminas tienen una buena estabilidad térmica. Su grupo amino terciario presenta una basicidad sorprendentemente baja y, en determinadas circunstancias, en sistemas de reacción químicos, puede mostrar un efecto catalítico.

60 Estas aldiminas son por ejemplo adecuadas como agentes endurecedores latentes para composiciones endurecibles, que presentan grupos reactivos frente a aminas, tales como grupos epóxido, grupos anhídrido y en particular grupos isocianato. En particular en composiciones de poliuretano con muy compatibles y presentan poco efecto plastificante.

65 Otro objeto de la invención son, por un lado, aldiminas de acuerdo con la reivindicación 4 y, por otro lado, compuestos que contienen grupos aldimino de acuerdo con la reivindicación 6, que representan productos de reacción de las aldiminas.

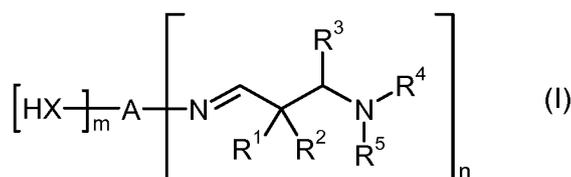
Otro objeto de la invención son composiciones endurecibles que contienen las aldiminas descritas y/o compuestos que contienen grupos aldímico según la reivindicación 8.

5 Por último, un procedimiento para la producción de las aldiminas de acuerdo con la reivindicación 5, una composición endurecida de acuerdo con la reivindicación 11, y usos de acuerdo con la reivindicación 12 y 13 así como un artículo de acuerdo con la reivindicación 14, constituyen otros objetos de la presente invención.

10 Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Formas de realización especialmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes

Modos de realizar la invención

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



en la que

20 A o bien representa el resto de una amina tras la eliminación de n grupos amino alifáticos primarios y m grupos HX,
o bien junto con R⁷ representa un resto hidrocarburo (n+2)-valente con 3 a 20 átomos de C, que contiene dado el caso al menos un heteroátomo, en particular en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria;
25 n representa 1 o 2 o 3 o 4, preferentemente 1 o 2, 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;
R¹ y R² o bien

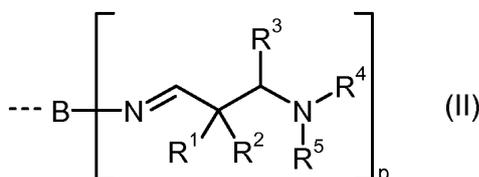
30 independientemente entre sí representan en cada caso un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C, o bien juntos representan un resto hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de C, que es parte de un anillo carbocíclico, dado del caso sustituido con 5 a 8, preferentemente 6, átomos de C;

35 R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilalquilo o un grupo alcoxicarbonilo, en particular con 1 a 12 átomos de C;
R⁴ y R⁵ o bien

40 independientemente entre sí en representan cada caso un resto alifático, cicloalifático o arilalifático monovalente con 1 a 20 átomos de C, que está libre de grupos hidroxilo, y que dado el caso contiene heteroátomos en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria,
o bien juntos representan un resto alifático divalente con 3 a 20 átomos de C, que es parte de un anillo heterocíclico, dado el caso sustituido con 5 a 8, preferentemente 6, átomos de anillo, estando este anillo libre de grupos hidroxilo y junto al átomo de nitrógeno contiene dado el caso heteroátomos adicionales en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria;

45 X representa O o S o N-R⁶ o N-R⁷,

50 donde R⁶
o bien representa un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de C, que presenta dado el caso al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrilo, nitro, éster de ácido fosfónico, sulfónico o éster de ácido sulfónico,
o bien representa un sustituyente de fórmula (II),

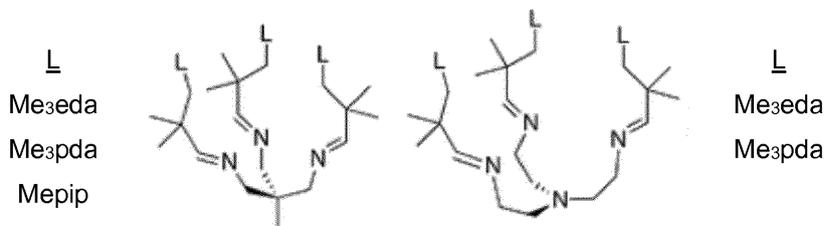


55 en la que

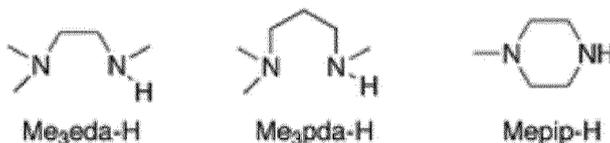
p representa 0 o representa un número entero de 1 a 10.000, y
 B representa un resto hidrocarburo (p+1)-valente, que dado el caso contiene oxígeno de éter, nitrógeno de amina terciaria, grupos hidroxilo, grupos amino secundario o grupos mercapto; y

R⁷ junto con A representa un resto hidrocarburo (n+2)-valente con 3 a 20 átomos de C, que contiene dado el caso al menos un heteroátomo, en particular en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria;

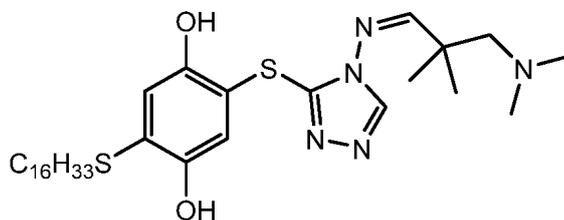
donde al aldimina de fórmula (I) no representa uno de los siguientes compuestos:



y L-H =



así como



Las líneas discontinuas en las fórmulas en este documento representan en cada caso el enlace entre un sustituyente y el resto de la molécula correspondiente.

La expresión "grupo amino primario" designa en el presente documento un grupo amino en forma de un grupo NH₂, que está unido a un resto orgánico. La expresión "grupo amino secundario" designa un grupo amino, en el que el átomo de nitrógeno está unido a dos restos orgánicos, que pueden también ser parte común de un anillo. La expresión "grupo amino terciario" designa un grupo amino, en el que el átomo de nitrógeno está unido a tres restos orgánicos, pudiendo ser dos de estos restos también juntos parte de un anillo (=nitrógeno de amina terciaria).

Se denomina "alifático" una amina o un grupo amino, en el que el átomo de nitrógeno está unido exclusivamente a restos alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos.

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

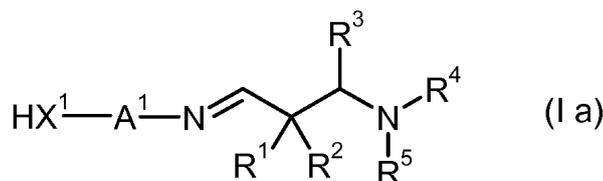
Preferentemente, R¹ y R² en la fórmula (I), representan en cada caso un grupo metilo.

Preferentemente, R³ en la fórmula (I), representa un átomo de hidrógeno.

Preferentemente, R⁴ y R⁵, no representan nitrógeno de amina terciaria.

En una forma de realización de las aldiminas de fórmula (I), el índice m representa 1 o representa 2 o representa 3 o representa 4, preferentemente representa 1. Es decir, tales aldiminas presentan al menos un hidrógeno activo.

Aldiminas especialmente preferidas de fórmula (I) con al menos un hidrógeno activo las representan aldiminas de fórmula (Ia),



en la que

5

A¹ no presenta ningún hidrógeno activo y ningún grupo amino primario y o bien

representa un resto hidrocarburo divalente con 2 a 20 átomos de C, que dado el caso contiene al menos un heteroátomo, en particular en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria,

10

o bien

junto con R⁹ representa un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de C, que dado el caso contiene al menos un heteroátomo, en particular en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria;

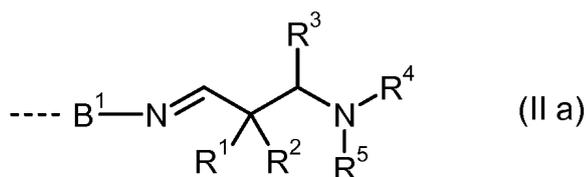
X¹ representa O o S o N-R⁸ o N-R⁹,
donde R⁸

15

o bien representa un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de C, que presenta dado el caso al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrilo, nitro, éster de ácido fosfónico, sulfónico o éster de ácido sulfónico,

o bien representa un sustituyente de fórmula (IIa),

20



donde B¹ representa un resto hidrocarburo divalente, que presenta dado el caso oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria con 2 a 12 átomos de C; y

25

R⁹ junto con A¹ representa un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de C, que dado el caso contiene al menos un heteroátomo, en particular en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria,

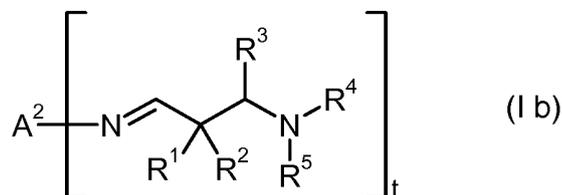
y R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ presentan los significados ya mencionados.

30

En otra forma de realización de las aldimitas de fórmula (I), el índice m representa cero y el índice n representa 2 o 3 o 4. Tales aldimitas las representan las polialdimitas. Los nombres de sustancias que comienzan con "poli" tales como polialdimita, poliamina o poliisocianato designan en el presente documento sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales presentes en su nombre por molécula.

35

Aldimitas especialmente preferidas de fórmula (I) con m = 0 las representan aldimitas de fórmula (Ib),



en la que

40

t representa 2 o 3, preferentemente 2;

A² representa el resto de una poliamina con t grupos amino primario tras la eliminación de t grupos amino primario y no contiene ningún hidrógeno activo;

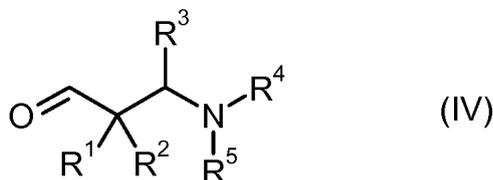
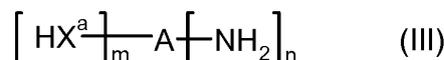
45

y R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ presentan los significados ya mencionados.

Las aldimitas de fórmula (Ib) no presentan ningún hidrógeno activo.

Las aldimitas de fórmula (I) pueden obtenerse a partir de la reacción de al menos una amina **B** de fórmula (III) con

al menos un aldehído alifático con impedimento estérico **ALD** de fórmula (IV),



5

donde

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

10

donde R^{6a} o bien representa un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de C, que presenta dado el caso al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrilo, nitro, éster de ácido fosfónico, sulfónico o éster de ácido sulfónico,

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

15



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

20 La reacción entre una amina **B** de fórmula (III) y un aldehído **ALD** de fórmula (IV) tiene lugar en una reacción de condensación con escisión de agua. Tales reacciones de condensación son bien conocidas y se describen, por ejemplo en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Vol. XI/2, página 73 y siguientes. El aldehído **ALD** se emplea en este sentido con respecto a los grupos amino primario de la amina **B** de manera estequiométrica o en exceso estequiométrico. Habitualmente, tales reacciones de condensación se llevan a cabo en presencia de un disolvente, por medio del que el agua generada durante la reacción se retira de manera azeotrópica. Para la producción de las aldíminas de fórmula (I) se prefiere, sin embargo, un procedimiento de producción sin el uso de disolventes, retirándose de la mezcla de reacción el agua formada durante la condensación directamente por medio de aplicación de vacío. Mediante la producción sin disolvente no es necesaria una separación por destilación del disolvente después de haber tenido lugar la producción, lo que simplifica el proceso de producción. Además, la aldimina está tan libre de residuos de disolvente que podría provocar un olor perturbador.

30

Como amina **B** son adecuados compuestos, que además de uno o varios grupos amino primario, presentan al menos un grupo reactivo que porta un hidrógeno activo en forma de un grupo hidroxilo, mercapto o amino secundario. Ejemplos de aminas **B** con más de un grupo reactivo que porta hidrógeno activo son

35

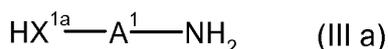
- aminas alifáticas que portan más de un grupo amino secundario y uno o varios grupos amino primario, tales como N,N'-bis-(3-amino-propil)etilendiamina, trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina y homólogos superiores de polietilenaminas lineales, N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina, productos de la cianoetilación o cianobutilación múltiple y posterior hidrogenación de di- y poliaminas primarias con varios grupos amino primario, 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 de diferente grado de polimerización (intervalo de masa molar de 500 a 1.000.000 g/mol), tal como pueden obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Lupasol® de BASF en forma pura o como soluciones acuosas, conteniendo estas polietileniminas, además de grupos amino primario y secundario también grupos amino terciario;
- hidroxiaminas que portan más de un grupo hidroxilo y uno o varios grupos amino primario, en particular derivados de alcoholes trivalentes o superiores polialcoxilados o de poliaminas polialcoxiladas, así como aminoazúcares, por ejemplo glucosamina o galactosamina;
- hidroxipoliaminas que portan al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino secundario a partir de la cianoetilación o cianobutilación y posterior hidrogenación de hidroxiaminas tales como N-hidroxietyl-1,2-etanodiamina, N-hidroxietyl-1,2-etanodiamina, N-hidroxietyl-1,3-propanodiamina, N3-hidroxietyl-1,3-pentanodiamina.

50

Como amina **B** son adecuadas además poliaminas, que presentan dos o más grupos amino alifáticos primarios. Ejemplos de aminas **B** con más de tres grupos amino alifáticos primarios son polivinilaminas o copolímeros que portan grupos amino primario, por ejemplo de alilamina y (met)acrilatos.

55

Como amina **B** son especialmente adecuadas, por un lado, aminas **B1** de fórmula (IIIa),



en la que

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

donde R^{8a} o bien representa un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de C, que presenta dado el caso al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrilo, nitro, éster de ácido fosfónico, sulfónico o éster de ácido sulfónico,

10 o bien representa un sustituyente de fórmula (IIIa'),



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

15

Las aminas **B1** son en particular adecuadas para la producción de aldiminas de fórmula (Ia).

Ejemplos de aminas **B1** son

- 20 - compuestos con uno o dos grupos amino primario alifáticos y un grupo amino secundario, tal 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-hexametiltriamina (BHMT), 3-(2-aminoetil)aminopropilamina; di- y triaminas a partir de la cianoetilación o cianobutilación y posterior
- 25 hidrogenación de mono- y diaminas primarias, 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-metil-amino-1-pentilamina, 3-etil-amino-1-pentilamina, 3-butil-amino-1-pentilamina, 3-hexil-amino-1-pentilamina, 3-(2-etilhexil)amino-1-pentilamina, 3-dodecil-amino-1-pentilamina, 3-ciclohexil-amino-1-pentilamina, dipropilentiamina (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-coco-alkuil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-soja-alkuil-1,3-propanodiamina, N-sebo-alkuil-1,3-propanodiamina o N-(alkuil C_{16-22})-1,3-propanodiamina, tal como pueden obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Duomeen® de Akzo Nobel; los productos de la
- 30 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 la relación molar 1:1;
- hidroxiaminas alifáticas, tales como por ejemplo 2-aminoetanol, 2-metilaminoetanol (= 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-hidroxietilbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol; derivados de glicoles que portan un grupo amino primario tales como dietilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol y oligómeros y
- 35 polímeros superiores de estos glicoles, por ejemplo 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicolmonoamina (= 2-(2-(2-aminoetoxi)etoxi)etanol), α -(2-hidroxi-metiletil)- ω -(2-aminometiletoxi)-poli(oxi(metil-1,2-etandiilo)); derivados de alcoholes trivalentes o superiores polialcoxilados que portan un grupo hidroxilo y un grupo amino primario;
- 40 productos de la cianoetilación simple y posterior hidrogenación de glicoles, por ejemplo 3-(2-hidroxi-etoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi)-propilamina y 3-(6-hidroxi-hexiloxi)-propilamina;
- mercaptoaminas alifáticas, tales como por ejemplo 2-aminoetanotiol (cisteamina), 3-aminopropanotiol, 4-amino-1-butanotiol, 6-amino-1-hexanotiol, 8-amino-1-octanotiol, 10-amino-1-decanotiol, 12-amino-1-dodecanotiol y aminotioazúcares tales como 2-amino-2-deoxi-6-tioglucona.
- 50

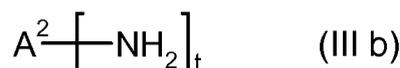
Como amina **B1** se prefieren N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, DETA, DPTA, BHMT y diaminas grasas tales como N-coco-alkuil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-soja-alkuil-1,3-propanodiamina y N-sebo-alkuil-1,3-propanodiamina; productos de la reacción de adición de tipo Michael de diaminas primarias alifáticas con diésteres de ácido maleico y fumárico, ésteres de ácido acrílico y metacrílico, amidas de ácido acrílico y metacrílico, preferentemente con diésteres de ácido maleico, en particular ésteres dimetílico, dietílico, dipropílico y dibutílico de ácido maleico, y con ésteres de ácido acrílico, en particular éster metílico de ácido acrílico, que reaccionan en la relación molar 1:1; así como hidroxil- o mercaptoaminas alifáticas, en las que el grupo amino primario del grupo

55 hidroxilo o mercapto están separados por una cadena de al menos 5 átomos, o por un anillo, en particular 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol y homólogos superiores de los mismos, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxietilbenceno, 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.

60

Como amina **B1** se prefieren especialmente aminas, que se seleccionan del grupo que consiste 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 tales como N-coco-alkil-1,3-propanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-soja-alkil- 1,3-propanodiamina y N-sebo-alkil-1,3-propanodiamina, 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 4-(2-aminoetil)- 2-hidroxietilbenceno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, trietilenglicol-monoamina, 3-(2-hidroxietoxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxietoxi)-etoxi)-propilamina y 3-(6-hidroxihexiloxi)-propilamina.

Como amina B son especialmente adecuadas, por otro lado, aminas **B2** de fórmula (IIIb),



donde A^2 y t presentan los significados ya mencionados.

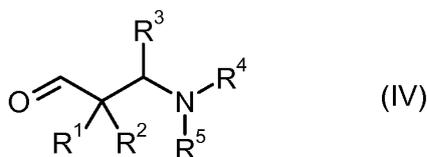
Las aminas **B2** son en particular adecuadas para la producción de aldiminas de fórmula (Ib).

Ejemplos de aminas **B2** son

- 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), 1,6-hexanodiamina, 2,5-dimetil- 1,6-hexanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina y metil-bis-(3-aminopropil) amina, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)- metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-metano, bis-(4-amino- 3-etil-5-metilciclohexil)-metano (M-meCA), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de 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_{2,6}]-decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCD), 3,9-bis-(3-amino-propil)-2,4,8,10-tetraoxaespиро[5.5]undecano así como 1,3- y 1,4-xililendiamina;
- diaminas alifáticas que contienen grupos éter, por ejemplo bis-(2-aminoetil) éter, 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,7-dioxadecan-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecan- 3,10-diamina y oligómeros superiores de estas diaminas, bis-(3-aminopropil)-politetrahidrofuranos y otras politetrahidrofurán-diaminas con pesos moleculares en el intervalo de por ejemplo 350 a 5200, así como polioxialquilen-diaminas. Estas últimas representan normalmente productos de la aminación de polioxialquilen-dioles y pueden obtenerse, por ejemplo, con el nombre Jeffamine® (de Huntsman Chemicals), con el nombre polieteramina (de BASF) o con el nombre PC Amine® (de Nitroil). En particular, son polioxialquilen-diaminas adecuadas Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® D-4000, Jeffamine® XTJ-511, Jeffamine® ED-600, Jeffamine® ED-900, Jeffamine® ED-2003, Jeffamine® XTJ-568, Jeffamine® XTJ-569, Jeffamine® XTJ-523, Jeffamine® XTJ-536, Jeffamine® XTJ-542, Jeffamine® XTJ-559; polieteramina D 230, polieteramina D 400 y polieteramina D 2000, PC Amine® DA 250, PC Amine® DA 400, PC Amine® DA 650 y PC Amine® DA 2000;
- triaminas alifáticas tales como 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,3,5-tris(aminometil)-benceno, 1,3,5-tris(aminometil)- ciclohexano;
- polioxialquilen-triaminas, que representan normalmente productos de la aminación de polioxialquilen-trioles y pueden obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Jeffamine® (de Huntsman Chemicals), con el nombre polieteramina (de BASF) o con el nombre PC Amine® (de Nitroil), tal como por ejemplo Jeffamine® T-403, Jeffamine® T-5000; polieteramina T403, polieteramina T5000; y PC Amine® TA 403, PC Amine® TA 5000.

Como amina **B2** se prefieren poliaminas, que se seleccionan del grupo que consiste 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^{2,6}]decano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano, 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina y polioxialquilen-poliaminas con dos o tres grupos amino, en particular los tipos que pueden obtenerse con el nombre comercial Jeffamine® D-230, D-400, D-2000, T-403 y T-5000 de Huntsman y compuestos análogos a estos de BASF o Nitroil, así como mezclas de las poliaminas mencionadas. Como amina **B2** se prefieren especialmente las diaminas mencionadas.

Para la producción de una aldimina de fórmula (I) se emplea además al menos un aldehído alifático con impedimento estérico **ALD** de fórmula (IV),

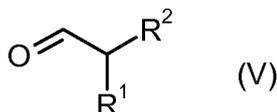


en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ presentan los significados ya mencionados.

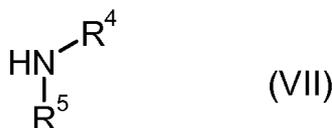
- 5 Preferentemente, R¹ y R² representan en cada caso un grupo metilo, y R³ preferentemente representa un átomo de hidrógeno.

Preferentemente, R⁴ y R⁵ representan en cada caso independientemente entre sí etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-
 10 etilhexilo, ciclohexilo o bencilo, o forman juntos, incluyendo el átomo de nitrógeno, un anillo, en particular un anillo de pirrolidina, piperidina, morfolina o N-alquilpiperazina, estando sustituido este anillo dado el caso. De manera especialmente preferente, R⁴ y R⁵ no presentan nitrógeno de amina terciaria.

Los aldehídos **ALD** de fórmula (IV) pueden obtenerse en particular como producto de una reacción de Mannich o de
 15 una α -aminoalquilación análoga a la reacción de Mannich, tal como se conoce por la literatura técnica; por lo tanto, pueden denominarse también bases de Mannich. Un aldehído **Y1** de fórmula (V), un aldehído **Y2** de fórmula (VI) y una amina alifática secundaria **C** de fórmula (VII) se hacen reaccionar a este respecto con escisión de agua para dar un aldehído **ALD**,



20



- 25 donde R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ presentan los significados ya mencionados.

Esta reacción puede realizarse o bien con los reactivos libres **Y1**, **Y2** y **C** de acuerdo con las fórmulas (V), (VI) y (VII), o los reactivos pueden emplearse en parte o por completo en forma derivatizada. De este modo, el aldehído **Y1**
 30 puede emplearse por ejemplo como enolato, como enol éter, en particular como silileno éter, o como enamina. El aldehído **Y2** puede emplearse por ejemplo en forma de un oligómero - en el caso de formaldehído en particular como 1,3,5-trioxano o como paraformaldehído - o como hidrato, hemiacetal, acetal, N,O-acetal, amina o hemiaminal. La amina alifática secundaria **C** por último puede emplearse por ejemplo como sal, en particular como clorhidrato de amina o como hidrosulfato de amina, o como sililamina. Es posible emplear una parte de los reactivos en forma libre y una parte en forma derivatizada, o solo partir de formas derivatizadas. En el caso del uso de
 35 reactivos en forma derivatizada, el aldehído **ALD** se produce, en determinadas circunstancias, asimismo, en forma derivatizada, por ejemplo como sal; en este caso, puede convertirse, mediante tratamiento adecuado en la forma libre de acuerdo con fórmula (IV). Según y cómo puede ser útil, emplear en tales reacciones de conversión adicionalmente sustancias auxiliares tales como ácidos de Lewis o catalizadores.

40 Además, la reacción puede realizarse como reacción en un solo recipiente, en la que los tres reactivos pueden reaccionar al mismo tiempo entre sí; o, en cambio, puede seleccionarse un modo de proceder por etapas, haciéndose reaccionar entre sí dos de los reactivos previamente y el producto intermedio así obtenido a continuación con el tercer reactivo, pudiendo aislarse o no el producto intermedio. Como tales productos intermedios son adecuados en particular sales de iminio, que se obtienen a partir de la reacción de un aldehído **Y2**, en forma
 45 libre o forma derivatizada, con una sal de una amina alifática secundaria **C** y que pueden hacerse reaccionar con un aldehído **Y1**, en forma libre o forma derivatizada, para dar la sal correspondiente de un aldehído **ALD** de fórmula (IV). Un modo de proceder por etapas de este tipo puede tener la ventaja de permitir condiciones de reacción más suaves y, con ello, proporcionar un rendimiento de producto más alto.

50 Además, la reacción puede llevarse a cabo con el uso de disolventes, en particular disolventes polares tales como agua o alcoholes, o la reacción puede tener lugar sin el uso de disolventes.

En una forma de realización preferida, la reacción se realiza con todos los reactivos en forma libre como reacción en un solo recipiente y el aldehído **ALD**, después de tener lugar la reacción, se purifica mediante destilación.

Preferentemente, a este respecto no se emplean disolventes orgánicos.

Como aldehído **Y1** de fórmula (V) son adecuados por ejemplo los siguientes aldehídos: isobutiraldehído, 2-metilbutiraldehído, 2-etilbutiraldehído, 2-metilvaleraldehído, 2-etilcapronaldehído, ciclopentancarboxaldehído, 5 ciclohexancarboxaldehído, 1,2,3,6-tetrahidrobenzaldehído, 2-metil-3-fenilpropionaldehído, 2-fenilpropionaldehído y difenilacetaldehído. Se prefiere isobutiraldehído.

Como aldehído **Y2** de fórmula (VI) son adecuados por ejemplo los siguientes aldehídos: formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, fenilacetaldehído, benzaldehído y benzaldehídos sustituidos así 10 como ésteres de ácido glioxílico, en particular éster etílico de ácido glioxílico. Se prefiere formaldehído.

Como amina **C** de fórmula (VII) son adecuadas por ejemplo las siguientes aminas alifáticas secundarias: dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, diisobutilamina, di-sec-butilamina, 15 dihexilamina, di-(2-etilhexil)amina, dicitclohexilamina, N-metilbutilamina, N-etilbutilamina, N-metilciclohexilamina, N-etilciclohexilamina, di-2-metoxietilamina, pirrolidina, piperidina, N-metil-bencilamina, N-isopropil-bencilamina, N-terc-butil-bencilamina, dibencilamina, morfolina, 2,6-dimetilmorfolina, bis-(3-dimetilaminopropil)amina, N-metil- o N-etilpiperazina.

Como amina **C** se prefieren dimetilamina, dietilamina, diisopropilamina, dibutilamina, diisobutilamina, N-metilciclohexilamina, N-metil-bencilamina, N-isopropil-bencilamina, N-terc-butyl-bencilamina, dibencilamina, 20 pirrolidina, piperidina, morfolina y 2,6-dimetilmorfolina.

Preferentemente, el aldehído **ALD** se prepara mediante la reacción de isobutiraldehído como aldehído **Y1** de fórmula (V), formaldehído como aldehído **Y2** de fórmula (VI) y una de las aminas seleccionada del grupo que comprende 25 dimetilamina, dietilamina, diisopropilamina, dibutilamina, diisobutilamina, N-metilciclohexilamina, N-metil-bencilamina, N-isopropil-bencilamina, N-terc-butyl-bencilamina, dibencilamina, pirrolidina, piperidina, morfolina y 2,6-dimetilmorfolina como amina **C** de fórmula (VII).

Aldehídos preferidos **ALD** son 2,2-dimetil-3-dimetilamino-propanal, 2,2-dimetil-3-dietilamino-propanal, 2,2-dimetil-3-dibutilamino-propanal, 2,2-dimetil-3-(N-pirrolidino)-propanal, 2,2-dimetil-3-(N-piperidino)-propanal, 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal, 2,2-dimetil-3-(N-(2,6-dimetil)morfolino)-propanal, 2,2-dimetil- 3-(N-bencilmetilamino)-propanal, 2,2-dimetil-3-(N-bencilisopropilamino)-propanal y 2,2-dimetil-3-(N-ciclohexilmetilamino)- 30 propanal. Los aldehídos preferidos **ALD** no presentan ningún nitrógeno de amina terciaria adicional y presentan una basicidad relativamente baja.

Los aldehídos **ALD** de fórmula (IV) presentan una serie de propiedades especiales. De este modo, tienen una buena estabilidad térmica, porque el átomo de C en posición α con respecto al grupo aldehído no porta ningún átomo de hidrógeno y, por lo tanto, no es posible la eliminación de una amina secundaria con la formación de un alqueno. Asimismo, presentan una estabilidad excelentemente buena frente a la oxidación por el oxígeno del aire. Además, 40 su basicidad - con respecto al nitrógeno de amina terciaria central, que se encuentra en posición 3 - es sorprendentemente claramente menor de lo esperado para aminas alifáticas de estructura similar; el valor de pK_a medido para el ácido conjugado de un aldehído **ALD** se encuentra alrededor de 2 unidades más bajo que el del ácido conjugado de la amina secundaria **C** empleada para la producción de este aldehído **ALD**. Estas propiedades sorprendentes están relacionadas eventualmente con una interacción 1,4 intramolecular entre grupo amina y grupo aldehído (solapamiento orbital entre el par de electrones libres del nitrógeno y el orbital π o π^* del carbonilo), tal como se postuló por P.Y. Johnson et al. (J. Org. Chem., Vol. 40, n.º 19, 1975; páginas 2710-2720) por medio de 45 ensayos de espectroscopia de RMN y UV en β -aminoaldehídos.

Por último, los aldehídos **ALD**, también con un peso molecular relativamente bajo, no presentan o solo presentan un ligero olor a amina. Esta propiedad sorprendente para los aldehídos de la baja intensidad de olor, se lleva a cabo presumiblemente, por un lado, por la interacción 1,4 intramolecular mencionada, por otro lado, por el impedimento 50 estérico del grupo aldehído, que se encuentra en un átomo de C terciario.

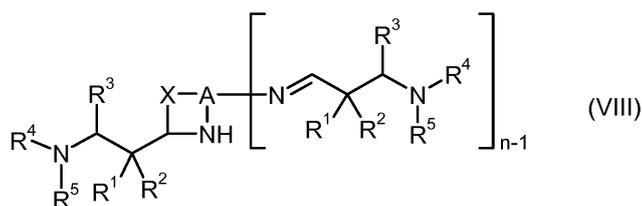
Las aldiminas de fórmula (I) pueden prepararse, tal como ya se describe, directamente a partir de aminas **B** y 55 aldehídos **ALD**.

Las aldiminas de fórmula (I), que como sustituyentes X presentan un sustituyente $N-R^6$, pueden producirse dado el caso en una ruta ligeramente distinta a la descrita hasta el momento. Esta ruta de síntesis consiste en que un aldehído **ALD** de fórmula (IV) se hace reaccionar con una amina primaria alifática, di- o trivalente, preferentemente 60 divalente, tal como ya se describió previamente como amina **B2**, en una primera etapa para dar un producto intermedio que, además de uno o dos grupos aldimino, contiene también uno o dos, preferentemente uno, grupos amino primario. Este producto intermedio se hace reaccionar a continuación en una segunda etapa para dar una aldimina de fórmula (I), alquilándose de manera sencilla el grupo amino primario. Para la alquilación se emplean en particular compuestos con solo un doble enlace activado, que con aminas primarias pueden experimentar 65 reacciones de adición de tipo Michael; tales compuestos se denominan en adelante "aceptor de Michael".

- La reacción de un aldehído **ALD** con una amina **B2** para dar un producto intermedio que presenta grupo amino primario tiene lugar en una reacción de condensación con escisión de agua, tal como se describe anteriormente para la reacción de un aldehído **ALD** con una amina **B** de fórmula (III). La estequiometría entre el aldehído **ALD** y la amina **B2** se selecciona a este respecto de modo que se emplea 1 mol de aldehído **ALD** para 1 mol de amina **B2**, que contiene dos grupos amino primario, o de modo que se emplean dos moles de aldehído **ALD** para un mol de amina **B2**, que contiene tres grupos amino primario. La amina **B2** empleada a este respecto es preferentemente asimétrica con respecto a los grupos amino. Se prefiere un procedimiento de producción sin disolvente, retirándose de la mezcla de reacción el agua formada durante la condensación por medio de aplicación de vacío.
- La reacción del producto intermedio que presenta un grupo amino primario con el aceptor de Michael tiene lugar por ejemplo por que el producto intermedio se mezcla con una cantidad estequiométrica o ligeramente estequiométrica del aceptor de Michael y la mezcla se calienta a temperaturas de 20 a 110 °C hasta la conversión completa del producto intermedio en la aldimina de fórmula (I). La reacción tiene lugar preferentemente sin el uso de disolventes.
- Como amina **B2** para esta producción se prefieren diaminas, en las que los grupos amino primario están separados por una cadena de al menos 5 átomos, o por un anillo, en particular 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,6-hexametilendiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina y mezclas de los mismos, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo-[2.2.1]heptano, 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-di-amino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCA), 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5.5]undecano, 1,3- y 1,4-xililendiamina, así como las diaminas alifáticas que contienen grupos éter mencionadas y polioxialquilen-diaminas.

Ejemplos de aceptores de Michael adecuados son diésteres de ácido maleico o fumárico tales como maleinato de dimetilo, maleinato de dietilo, maleinato de dibutilo, fumarato de dietilo; diésteres de ácido citracónico tales como citraconato de dimetilo; ésteres de ácido acrílico o metacrílico tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de tetrahidrofurilo, (met)acrilato de isobornilo; diésteres de ácido itacónico tales como itaconato de dimetilo; ésteres de ácido cinámico tales como cinamato de metilo; diésteres de ácido vinilfosfónico tales como éster dimetilico de ácido vinilfosfónico; ésteres de ácido vinilsulfónico, en particular éster arílico de ácido vinilsulfónico; vinilsulfonas; vinilnitrilos tales como acrilonitrilo, 2-pentenitrilo o fumaronitrilo; 1-nitroetilenos tales como β-nitroestireno; y productos de condensación de Knoevenagel, tales como por ejemplo aquellos de diésteres de ácido malónico y aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído o benzaldehído. Se prefieren diésteres de ácido maleico, ésteres de ácido acrílico, diésteres de ácido fosfónico y vinilnitrilos.

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



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

Sorprendentemente, la mayoría de las aldminas de fórmula (I) que contienen grupos HX no tienden a la ciclación. En particular para aminoaldminas, por medio de métodos espectroscópicos de IR y RMN puede mostrarse que estos compuestos se encuentran principalmente en la forma de cadena abierta, es decir en la forma de aldimina, mientras que la forma cíclica, es decir, la forma de aminal, no aparece o solo pequeña cantidad. También hidrox- y mercaptoaminas, en las que el grupo amino primario del grupo hidroxilo o del grupo mercapto están separados por una cadena de al menos 5 átomos, o por un anillo, apenas muestran ciclación.

En el caso de las aldminas de fórmula (I), se trata de nuevos compuestos, no descritos hasta el momento, con propiedades sorprendentes. Estos contienen grupos aldmino con impedimento estérico, que en el átomo de C que se encuentra en posición α no presentan ningún átomo de hidrógeno y, por lo tanto, no pueden tautomerizar para dar grupos enamino. De esta manera, estos grupos aldmino representan grupos amino primario ("bloqueados") especialmente bien protegidos, que, con exclusión de humedad, no muestra reactividad o solo baja reactividad con compuestos reactivos frente a grupos amino. Además, las aldminas de fórmula (I) presentan un grupo amino terciario, que, en determinadas circunstancias, en sistemas de reacción químicos, puede mostrar un efecto catalítico;

la basicidad que procede del grupo amino terciario de las aldiminas de fórmula (I) es, en cambio, sorprendentemente baja. Además, las aldiminas de fórmula (I), también con un peso molecular relativamente bajo del aldehído en el que se basa **ALD**, no presentan ningún olor o solo un ligero olor a amina.

- 5 Las aldiminas de fórmula (I) tienen una buena estabilidad térmica, dado que el átomo de C en posición α con respecto al grupo aldimino, tal como se menciona, no porta ningún átomo de hidrógeno y, por lo tanto, la eliminación de una amina secundaria con la formación de un alqueno no es posible.

- 10 Las aldiminas de fórmula (I) son estables en almacenamiento en condiciones adecuadas. En el caso de entrada de humedad, sus grupos aldimino pueden hidrolizar a través de etapas intermedias de manera formal para dar grupos amino, liberándose los aldehídos **ALD** de fórmula (IV) correspondientes, usados para la producción de las aldiminas, que tal como ya se describe, tienen poco olor o son inodoros. Dado que esta reacción de hidrólisis es reversible y el equilibrio químico se encuentra claramente en el lado de la aldimina, se parte de que, en ausencia de compuestos reactivos frente a aminas, solo una parte de los grupos aldimino se hidrolizan en parte o totalmente.
- 15 Sorprendentemente, la hidrólisis de los grupos aldimino puede catalizarse por medio de ácidos a pesar de la presencia de grupos amino terciario.

- 20 Las aldiminas de fórmula (I) pueden producirse a partir de sustancias de partida que pueden obtenerse adecuadamente en un procedimiento relativamente sencillo. En caso de que durante su producción se usaran aminas muy fluidas **B** de fórmula (III), las aldiminas correspondientes de fórmula (I) son en parte asimismo compuestos muy fluidos.

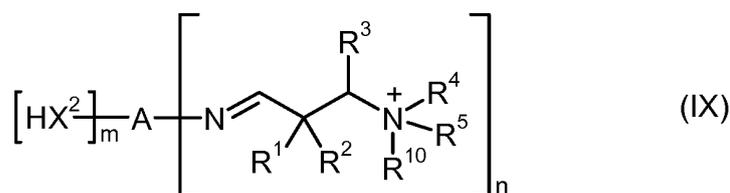
- 25 Las aldiminas de fórmula (I) pueden usarse muy ampliamente. Pueden emplearse por ejemplo allí donde puedan servir como fuente de aldehídos **ALD** de fórmula (IV) o de aminas **B** de fórmula (III). En particular, pueden emplearse en la función de aminas protegidas, o aldehídos protegidos, en sistemas reactivos de aldehído y/o amina y allí desprotegerse de manera dirigida si es necesario. En particular, se aplican en sistemas en los que están presentes compuestos que reaccionan con aminas primarias. La desprotección tiene lugar de manera hidrolítica, por ejemplo mediante contacto con agua o humedad, en particular humedad del aire. Sorprendentemente, la hidrólisis de los grupos aldimino, a pesar de la presencia de grupos amino terciario, puede catalizarse por medio de ácidos tal como en el caso de aldiminas sin grupos amino terciario en la molécula.
- 30

- 35 Por otro lado, las aldiminas de fórmula (I) con el índice m mayor que cero, se usan en la formación de productos de reacción más funcionalizados de estas aldiminas. De este modo, aldiminas de fórmula (I) con el índice m mayor que cero, pueden hacerse reaccionar con compuestos que pueden reaccionar con el grupo HX, en particular en reacciones de adición. Los compuestos que experimentan reacciones de adición adecuadas portan grupos reactivos tales como por ejemplo grupos isocianato, grupos epóxido, grupos anhídrido o dobles o triples enlaces más o menos activados, tales como grupos (met)acrilato, grupos acrilamida, grupos 1-etinilcarbonilo, grupos 1-propinilcarbonilo, grupos maleimida, grupos citraconimida, grupos vinilo, grupos isopropenilo o grupos alilo. Los productos de reacción que portan grupos aldimino a partir de tales reacciones de adición pueden hidrolizarse según sea necesario para dar aldehídos **ALD** de fórmula (IV) y compuestos con grupos amino primario y, después, pueden usarse para reacciones adicionales, por ejemplo para reacciones de reticulación, pudiendo catalizarse la reacción de hidrólisis por medio de ácidos.
- 40

- 45 Además, las aldiminas de fórmula (I) con el índice m mayor que cero pueden emplearse para la producción de compuestos que contienen grupos aldimino, que son adecuados por ejemplo como agentes endurecedores latentes o como comonómeros para composiciones reactivas, en particular para composiciones que presentan grupos isocianato.

- 50 Asimismo, las aldiminas de fórmula (I) pueden emplearse como catalizadores para sistemas de reacción químicos, por ejemplo en composiciones endurecibles, que presentan grupos isocianato, en particular para acortar su tiempo de endurecimiento.

- 55 Por último, las aldiminas de fórmula (I) pueden usarse como fuente de compuestos catiónicos, protonándose los grupos amino terciario en parte o totalmente para dar grupos amonio o alquilándose para dar grupos amonio cuaternario. Mediante protonación o alquilación de aldiminas de fórmula (I) puede accederse a las aldiminas de fórmula (IX),



- 60 en la que

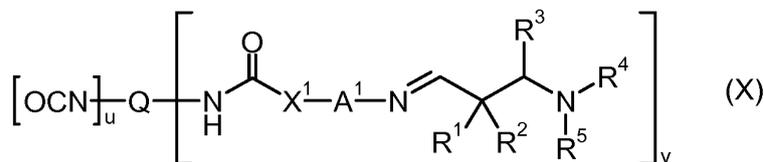
ejemplo es concebible que un grupo aldímico de hidrólisis reaccione en forma de un hemiaminal directamente con un grupo isocianato. Sorprendentemente, la hidrólisis catalizada con ácido de los grupos aldímico no se ve afectada por la presencia de grupos amino terciario.

5 El grupo amino terciario de las aldíminas de fórmula (I) puede tener un efecto catalítico sobre la reacción de los grupos isocianato y puede acelerar por lo tanto la reticulación. Este efecto de aceleración se favorece adicionalmente por el hecho de que el grupo amino terciario está localizado en la parte de aldehído de la aldímica. A este respecto, es ventajoso en cambio que la basicidad de los grupos amino terciario sea relativamente baja, dado que aminas terciarias fuertemente básicas, pueden acelerar en exceso la reacción directa de los grupos isocianato, en particular con agua, lo que puede repercutir de manera perturbadora en el endurecimiento. En la hidrólisis de los grupos aldímico se liberan aldehídos **ALD** de fórmula (IV) que contiene el grupo amino terciario. Debido a su tamaño relativamente pequeño, los aldehídos **ALD** son muy móviles en la composición de endurecimiento, lo que aumenta adicionalmente de manera potencial su efecto catalítico sobre grupos isocianato adicionales. Después de haber tenido lugar el endurecimiento, los aldehídos **ALD** liberados permanecen en la composición de endurecimiento. Presentan allí una excelente compatibilidad, no tienden a la exudación y tienen solo un pequeño efecto plastificante, lo que es muy ventajoso con frecuencia.

Es también posible conservar las aldíminas de fórmula (I) junto con agua, con la condición de que las aldíminas se almacenen por separado de grupos isocianato. Solo cuando la mezcla de agua-aldímica entra en contacto con grupos isocianato, la hidrólisis finaliza por completo. La reacción entre aldíminas de fórmula (I) y grupos isocianato está, en concreto también entonces muy retardada en comparación con la reacción de las aminas primarias correspondientes, cuando las aldíminas se conservan junto con agua.

Asimismo es posible el uso de aldíminas de fórmula (I) o de fórmula (IX) en composiciones que endurecen bajo la influencia de calor, por ejemplo mediante el uso de compuestos con grupos isocianato bloqueados, lábiles térmicamente. Además, es posible el uso de aldíminas de fórmula (I) o de fórmula (IX) en composiciones que representan adhesivos de fusión en templado o caliente reactivos. Tales adhesivos contienen compuestos fundibles, que presentan en particular grupos isocianato; son sólidos a temperatura ambiente y se aplican en templado o caliente.

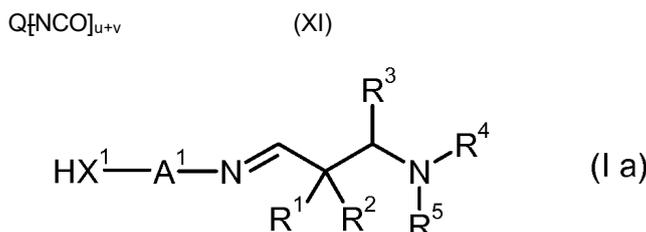
Otro objeto de la presente invención son compuestos que contienen grupos aldímico **AV**, que representan productos de adición de la reacción de al menos una aldímica de fórmula (I) con $m=1$, en particular al menos una aldímica de fórmula (Ia), con al menos un compuesto **D**, que porta al menos uno, preferentemente al menos dos, grupos reactivos, que puede experimentar reacciones de adición con el grupo HX, representando el compuesto que contiene grupos aldímico **AV** un compuesto que contiene grupos aldímico **AV1** de fórmula (X),



en la que

40 u representa 0 o 1 o 2 o 3 o 4 o 5,
v representa 1 o 2 o 3 o 4 o 5 o 6,
con la condición de que $(u+v)$ representa 2 o 3 o 4 o 5 o 6;
Q representa el resto de un poliisocianato que presenta $(u+v)$ grupos isocianato tras la eliminación de todos los grupos isocianato;
45 y A^1 , X^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 presentan los significados ya mencionados.

Un compuesto que contiene grupos aldímico **AV1** de fórmula (X) puede obtenerse mediante la reacción de al menos un poliisocianato de fórmula (XI) con al menos una aldímica que presenta solo un hidrógeno activo de fórmula (Ia) ya mencionada.



55 En la fórmula (XI), Q, u y v presentan los significados ya descritos.

ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido de ácido trimelítico, o mezclas de los ácidos mencionados anteriormente, así como poliesterpolioles de lactonas tales como por ejemplo de ϵ -caprolactona e iniciadores tales como los alcoholes divalentes o trivalentes mencionados anteriormente.

5 Poliesterpolioles especialmente adecuados son poliesterdioles.

- policarbonatopolioles, tal como se encuentran accesibles mediante reacción por ejemplo de los alcoholes mencionados anteriormente – empleados para la formación de los poliesterpolioles - con carbonatos de dialquilo, tales como carbonato de dimetilo, carbonatos de diarilo, tales como carbonato de difenilo, o fosgeno.

Son especialmente adecuados policarbonatodíoles.

- Copolímeros de bloque que portan al menos dos grupos hidroxilo, que presentan al menos dos bloques distintos con estructura de poliéter, poliéster y/o policarbonato del tipo descrito anteriormente.
- Poliacrilato- y polimetacrilatopolioles.
- Grasas y aceites polihidroxifuncionales, por ejemplo grasas y aceites naturales, en particular aceite de ricino; o polioles obtenidos mediante modificación química de grasas y aceites naturales – denominados oleoquímicos, por ejemplo los epoxipoliésteres o epoxipoliéteres obtenidos mediante epoxidación de aceites insaturados y posterior apertura de anillo con ácidos carboxílicos o alcoholes, o mediante hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados; o alcoholes obtenidos a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación tales como alcoholólisis u ozonólisis y posterior enlace químico, por ejemplo mediante transesterificación o dimerización, de los productos de degradación o derivados así obtenidos. Productos de degradación adecuados de grasas y aceites naturales son en particular ácidos grasos y alcoholes grasos así como ésteres de ácido graso, en particular los ésteres metílicos (FAME), que pueden derivatizarse por ejemplo mediante hidroformilación e hidrogenación para dar ésteres de ácido hidroxigraso.
- Polihidrocarbureopolioles, también denominados oligohidrocarbonoles, tales como por ejemplo poliolefinas, poliisobutilenos, poliisoprenos polihidroxifuncionales; copolímeros de etileno-propileno-, etileno-butileno- o etileno-propileno-dieno polihidroxifuncionales, tal como se producen por ejemplo por la empresa Kraton Polymers; polímeros polihidroxifuncionales de dienos, en particular de 1,3-butadieno, que pueden producirse en particular también a partir de polimerización aniónica; copolímeros polihidroxifuncionales a partir de dienos tales como 1,3-butadieno o mezclas de dieno y monómeros de vinilo tales como estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, isobutileno e isopreno, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno polihidroxifuncionales, que pueden producirse por ejemplo a partir de copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo (comercialmente disponibles con el nombre Hycar® CTBN de Noveon) y epóxidos o aminoalcoholes; así como polímeros o copolímeros polihidroxifuncionales hidrogenados de dienos.

Estos polioles mencionados presentan preferentemente un peso molecular medio de 250 – 30.000 g/mol, en particular de 400 – 20.000 g/mol, y presentan preferentemente una funcionalidad OH media en el intervalo de 1,6 a 3.

Adicionalmente de estos polioles mencionados, pueden usarse conjuntamente pequeñas cantidades de alcoholes divalentes o polivalentes de bajo peso molecular tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, los butanodíoles, pentanodíoles, hexanodíoles, heptanodíoles, octanodíoles, nonanodíoles, decanodíoles, undecanodíoles isoméricos, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros tales como por ejemplo díoles de ácido graso dímero, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerol, pentaeritritol, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes divalentes y polivalentes mencionados anteriormente, así como mezclas de los alcoholes mencionados anteriormente durante la producción de un polímero de poliuretano **PUP**.

Como poliisocianatos para la producción de un polímero de poliuretano **PUP** pueden usarse poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, en particular diisocianatos, por ejemplo los siguientes:

- Diisocianatos alifáticos monoméricos tales como por ejemplo 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentametileno-1,5-diisocianato, 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 y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-metil-2,4- y -2,6-diisocianatociclohexano y cualquier mezcla de estos isómeros (HTDI o H₆TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (=isoforondiisocianato o IPDI), perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetandiisocianato (HMDI o H₁₂MDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, m- y p-xililendiisocianato (m- y p-XDI), m- y p-tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiisocianato (m- y p-TMXDI), bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftaleno.
- Diisocianatos aromáticos monoméricos tales como por ejemplo 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros (TDI), 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros (MDI), 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).
- Oligómeros y polímeros de los diisocianatos alifáticos o aromáticos monoméricos mencionados anteriormente.

- Cualquier mezcla de los poliisocianatos mencionados anteriormente.

Se prefieren diisocianatos monoméricos, en particular MDI, TDI, HDI e IPDI.

- 5 La producción de un polímero de poliuretano **PUP** tiene lugar de manera conocida directamente a partir de los poliisocianatos y los polioles, o mediante procedimientos de aducción por etapas, tal como son conocidas también como reacciones de extensión de cadena.

- 10 En una forma de realización preferida, el polímero de poliuretano **PUP** se produce a través de una reacción de al menos un poliisocianato y al menos un poliol, encontrándose los grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo en exceso estequiométrico. De manera ventajosa, la relación entre grupos isocianato y grupos hidroxilo asciende a de 1,3 a 5, en particular de 1,5 a 3.

- 15 De manera ventajosa, la reacción se lleva a cabo a una temperatura a la que los polioles, poliisocianatos usados y el polímero de poliuretano formado permanecen líquidos.

El polímero de poliuretano **PUP** presenta un peso molecular de preferentemente más de 500 g/mol, en particular uno tal entre 1000 y 50.000 g/mol, preferentemente uno tal entre 2000 y 30.000 g/mol.

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

- 25 Un poliisocianato de fórmula (XI) adecuado para la reacción con una aldimina de fórmula (Ia) es en otra forma de realización un poliisocianato **PI** en forma de un diisocianato monomérico o de un oligómero de un diisocianato monomérico o de un derivado de un diisocianato monomérico, siendo adecuados para ello los mismos diisocianatos monoméricos que se mencionaron como adecuados para la producción de un polímero de poliuretano **PUP**.

- 30 Como poliisocianato **PI** son adecuados principalmente oligómeros o derivados de diisocianatos monoméricos, en particular de HDI, IPDI, TDI y MDI. Tipos comercialmente disponibles son en particular HDI-biurets, por ejemplo como Desmodur® N 100 y N 3200 (Bayer), Tolonate® HDB y HDB-LV (Rhodia) y Duranate® 24A-100 (Asahi Kasei); HDI-isocianuratos, por ejemplo como Desmodur® N 3300, N 3600 y N 3790 BA (todos de Bayer), Tolonate® HDT, HDT-LV y HDT-LV2 (Rhodia), Duranate® TPA-100 y THA-100 (Asahi Kasei) y Coronate® HX (Nippon Polyurethane); HDI-uretdionas, por ejemplo como Desmodur® N 3400 (Bayer); HDI-iminooxadiazindionas, por ejemplo como Desmodur® XP 2410 (Bayer); HDI-alofanatos, por ejemplo como Desmodur® VP LS 2102 (Bayer);
 35 IPDI-isocianuratos, por ejemplo en solución como Desmodur® Z 4470 (Bayer) o en forma sólida como Vestanat® T1890/100 (Degussa); oligómeros de TDI, por ejemplo como Desmodur® ILO (Bayer); así como isocianuratos mixtos a base de TDI / HDI, por ejemplo como Desmodur® HL (Bayer). Además, son especialmente adecuadas formas líquidas a temperatura ambiente de MDI (denominado "MDI modificado"), que representan mezclas de MDI con derivados de MDI, tal como por ejemplo MDI-carbodiimidias o MDI-uretoniminas o MDI-uretanos, conocidos por ejemplo con nombres comerciales tales como Desmodur® CD, Desmodur® PF, Desmodur® PC (todos de Bayer), así como mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polimérico o PMDI), que pueden obtenerse con nombres comerciales tales como Desmodur® VL, VL50, VL R10, VL R20 y Desmodur® VKS 20F (todos de Bayer), Isonate® M 309, Voranate® M 229, Voranate M® 580 (todos de Dow) o Lupranat® M 10 R (de BASF).

- 45 Como poliisocianato **PI** se prefieren preferentemente los oligómeros de HDI y/o IPDI, en particular los isocianuratos.

- 50 Los poliisocianatos oligoméricos **PI** mencionados anteriormente representan habitualmente mezclas de sustancias con diferentes grados de oligomerización y/o estructuras químicas. Preferentemente presentan una funcionalidad NCO media de 2,1 a 4,0 y contienen en particular grupos isocianurato, iminooxadiazindiona, uretdiona, uretano, biuret, alofanato, carbodiimida, uretonimina u oxadiazintriona. Preferentemente estos oligómeros presentan un bajo contenido en diisocianatos monoméricos.

- 55 Asimismo es posible que un poliisocianato de fórmula (XI) adecuado para la reacción con una aldimina de fórmula (Ia) sea una mezcla que consiste en al menos un polímero de poliuretano **PUP** y al menos un poliisocianato **PI**.

- 60 Para la producción de un compuesto que contiene grupos aldimino **AV1** de fórmula (X) se hace reaccionar al menos un poliisocianato de fórmula (XI) con al menos una aldimina de fórmula (Ia). Para ello son adecuadas las aldiminas de fórmula (Ia) descritas previamente, o las formas de realización preferidas para ello, tal como se describió ya previamente en detalle.

- 65 La reacción de un poliisocianato de fórmula (XI) con una aldimina de fórmula (Ia) para dar un compuesto que contiene grupos aldimino **AV1** de fórmula (X) tiene lugar en condiciones tal como se usan normalmente para reacciones entre los grupos reactivos que participan en la reacción respectiva y tal como se describieron previamente.

Si esta reacción de adición se lleva a cabo de manera estequiométrica, es decir, con un equivalente molar de

hidrógeno activo de la aldimina de fórmula (Ia) sobre un equivalente molar de grupos isocianato del poliisocianato de fórmula (XI) – mediante lo cual se hacen reaccionar sus grupos reactivos por completo –, se obtiene como producto de adición un compuesto que contiene grupos aldimino **AV1** de fórmula (X) con el índice u igual a cero. Un compuesto **AV1** de este tipo es una polialdimina.

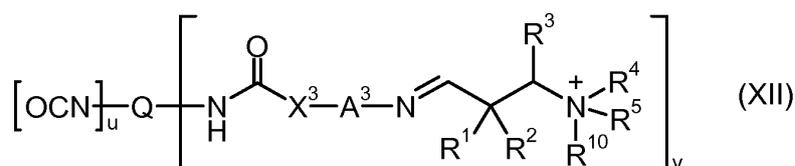
Si esta reacción de adición se lleva a cabo, por el contrario de manera subestequiométrica, es decir con menos de un equivalente molar de hidrógeno activo de la aldimina de fórmula (Ia) sobre un equivalente molar de grupos isocianato del poliisocianato de fórmula (XI) – mediante lo cual los grupos isocianato se hacen reaccionar solo en parte –, se obtiene como producto de adición un grupo heterofuncional, es decir un compuesto que contiene grupos aldimino **AV1** de fórmula (X), que junto a uno o varios grupos aldimino presenta también al menos un grupo isocianato. El índice u en la fórmula (X) es, en este caso, mayor que cero.

Un compuesto que contiene grupos aldimino **AV1** de fórmula (X), que presenta grupos isocianato – que presenta por lo tanto un índice u en la fórmula (X) mayor que cero –, se produce debido a la estabilidad en almacenamiento preferentemente partiendo de un poliisocianato de fórmula (XI), que presenta exclusivamente grupos isocianato alifáticos.

Los compuestos que contienen grupos aldimino **AV1** de fórmula (X) son estables en almacenamiento en condiciones adecuadas, en particular con la exclusión de humedad.

En el caso de la reacción subestequiométrica de un polímero de poliuretano **PUP** con una aldimina de fórmula (Ia), el grupo HX reacciona preferentemente con los diisocianatos monoméricos habitualmente presentes en el polímero de poliuretano **PUP**. De esta manera se reduce considerablemente el contenido en diisocianatos monoméricos en el polímero de poliuretano **PUP**.

Una forma de realización preferida adicional de un compuesto que contiene grupos aldimino **AV** es un compuesto que contiene grupos aldimino **AV2** de fórmula (XII),



en la que

A^3 no presenta ningún hidrógeno activo y ningún grupo amino primario y o bien

representa un resto hidrocarburo divalente con 2 a 20 átomos de C, que contiene dado el caso al menos un heteroátomo, en particular en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria, o bien junto con R^{12} representa un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de C, que contiene dado el caso al menos un heteroátomo, en particular en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria;

X^3 representa O o S o N-R^{11} o N-R^{12} , donde R^{12} junto con A^3 representa un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de C, que contiene dado el caso al menos un heteroátomo, en particular en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria; y Q, u, v, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^{10} y R^{11} presentan los significados ya mencionados.

Un compuesto que contiene grupos aldimino **AV2** de fórmula (XII) puede obtenerse en una forma de realización partiendo de un compuesto que contiene grupos aldimino **AV1** de fórmula (X), que se protona o alquila. Para la protonación, o alquilación, pueden emplearse los mismos ácidos de Brønsted, o agentes de alquilación que se describieron ya para la producción de aldminas de fórmula (IX).

En otra forma de realización, un compuesto que contiene grupos aldimino **AV2** de fórmula (XII) puede obtenerse partiendo de una aldimina de fórmula (IX) con $m=1$ y $n=1$, que se hace reaccionar con un poliisocianato de la fórmula (XI) ya mencionada.

Los compuestos que contienen grupos aldimino **AV** obtenidos de la manera descrita son, como las aldminas de fórmula (I), casi o totalmente inodoros. Son estables en almacenamiento en las condiciones adecuadas, en particular con la exclusión de humedad. Compuestos que contienen grupos aldimino heterofuncionales **AV**, que además de grupos aldimino contienen grupos reactivos accesibles para polirreacciones, son entonces estables en almacenamiento cuando se mantienen alejados de factores que desencadenan reacciones de estos grupos reactivos, tales como por ejemplo calor o radiación UV.

En el caso de la entrada de humedad, los grupos aldimino de los compuestos que contienen grupos aldimino **AV** pueden hidrolizarse a través de etapas intermedias de manera formal para dar grupos amino, liberándose el aldehído **ALD** de fórmula (IV) correspondiente, usado para la producción de la aldimina, que asimismo es casi o totalmente inodoro. Dado que esta reacción de hidrólisis es reversible y el equilibrio químico se encuentra
 5 claramente en el lado de la aldimina, ha de partirse de que en ausencia de grupos reactivos frente a aminas solo una parte de los grupos aldimino se hidrolizan en parte o por completo. En el caso especial de compuestos heterofuncionales que contienen grupos aldimino **AV**, que contienen grupos reactivos frente a aminas, en particular grupos isocianato, los grupos aldimino de hidrolización reaccionan por el contrario adicionalmente, por ejemplo con grupos isocianato para dar grupos urea. En este caso se produce la reticulación del compuesto heterofuncional que
 10 contiene grupos aldimino **AV**, que puede llevar también sin participación de sustancias adicionales directamente para dar una composición polimérica endurecida. La reacción de los grupos reactivos frente a aminas con los grupos aldimino de hidrolización no tiene que tener lugar a este respecto necesariamente a través de grupos amino. Naturalmente son posibles también reacciones con etapas intermedias de la reacción de hidrólisis. Por ejemplo es concebible que el grupo aldimino de hidrolización reaccione en forma de un hemiaminal directamente con los grupos reactivos frente a aminas.

Los compuestos que contienen grupos aldimino **AV** pueden usarse por ejemplo como fuente de compuestos catiónicos que contienen grupos aldimino, protonándose los grupos amino terciario en parte o totalmente para dar grupos amonio o alquilándose para dar grupos amonio cuaternario.

Otro objeto de la invención son composiciones endurecibles, en adelante denominadas también composiciones de poliuretano, que contienen al menos un poliisocianato así como o bien al menos una aldimina de fórmula (I) o de fórmula (IX) o al menos un compuesto que contiene grupos aldimino **AV**.

El término "poliisocianato" comprende en el presente documento compuestos con dos o más grupos isocianato, independientemente de si, a este respecto se trata de diisocianatos monoméricos, poliisocianatos oligoméricos o polímeros que presentan grupos isocianato con un peso molecular relativamente alto.

Como aldimina de fórmula (I) son adecuadas las aldiminas de fórmula (I) descritas previamente de manera detallada, o las formas de realización preferidas de las mismas, en particular las aldiminas de fórmula (Ia) o las aldiminas de fórmula (Ib). Aldiminas de fórmula (IX) adecuadas se describieron ya previamente. Como compuesto que contiene grupos aldimino **AV** son adecuados los compuestos que contienen grupos aldimino **AV** descritos previamente de manera detallada, o las formas de realización preferidas de los mismos, en particular los compuestos que contienen grupos aldimino **AV1** de fórmula (X). Como compuesto que contiene grupos aldimino **AV1** son especialmente adecuados aquellos en los que el índice u representa cero, es decir polialdiminas.

Aldiminas de fórmula (I) son además especialmente adecuadas aquellas que pueden obtenerse a partir de aldehídos **ALD** con una basicidad relativamente baja. Estos son, por su parte, productos de aminas **C** con basicidad relativamente baja, tal como en particular morfolininas y N-alkil-bencilaminas. Aldehídos **ALD** con basicidad relativamente baja son en particular 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal, 2,2-dimetil-3-(N-(2,6-dimetil)morfolino)-propanal, 2,2-dimetil-3-(N-bencilmetilamino)-propanal y 2,2-dimetil-3-(N-bencil-isopropilamino)-propanal.

Se prefieren composiciones endurecibles que contienen al menos un poliisocianato y o bien al menos una aldimina de fórmula (I) o bien al menos un compuesto que contiene grupos aldimino **AV**.

En una forma de realización, la composición endurecible es de un componente.

Como "de un componente" se denomina en el presente documento una composición endurecible en la que todos los constituyentes de la composición se almacenan mezclados en el mismo recipiente, y que es estable en almacenamiento a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo más largo, es decir, en sus propiedades de aplicación o de uso no varía por el almacenamiento o solo de manera no esencial, y que después de la aplicación endurece mediante la acción de humedad y/o calor.

La composición endurecible de un componente comprende al menos un poliisocianato. Sus grupos isocianato pueden encontrarse en la composición o bien como grupos isocianato libres o bien como grupos isocianato bloqueados o en forma mixta.

Por un "grupo isocianato bloqueado", en el presente documento se entiende un grupo isocianato que mediante la reacción previa de un grupo isocianato libre con un agente de bloqueo conocido por el estado de la técnica, por ejemplo un fenol, una ketoxima, un pirazol o un diéster de ácido malónico, en su reactividad frente a nucleófilos está tan reducido que es estable en almacenamiento junto con agentes endurecedores adecuados a temperatura ambiente y solo comienza a reaccionar bajo la acción de calor y/o humedad con estos agentes endurecedores, liberándose o no liberándose el agente de bloqueo según el tipo.

La composición endurecible de un componente puede ser de endurecimiento por humedad y/o endurecimiento por calor.

Por una "composición de endurecimiento por calor" se entiende en el presente documento una composición con grupos isocianato bloqueados, en la que al calentarse hasta una temperatura adecuada, normalmente en el intervalo de 120 a 200 °C, en casos especiales ya a temperaturas a partir de 80 °C, se activan los grupos isocianato hasta que con agentes endurecedores adecuados comienza una reticulación y por lo tanto endurecimiento. Este proceso se denomina también secado al horno y tiene lugar habitualmente después de la aplicación de la composición.

Preferentemente, los grupos isocianato del poliisocianato en la composición endurecible de un componente se encuentran como grupos isocianato libres, en particular como grupos isocianato alifáticos libres.

En la composición endurecible de un componente, la relación entre grupos aldimino y grupos isocianato asciende en particular a de 0,1 a 1,1, preferentemente de 0,3 a 0,9, de manera especialmente preferente de 0,4 a 0,8, equivalentes de grupos aldimino por equivalente de grupos isocianato, pudiendo encontrarse los grupos isocianato o bien en forma libre o bien en forma bloqueada.

Como composición endurecible de un componente se prefiere una composición endurecible por humedad de un componente, que comprende al menos un poliisocianato que presenta grupos isocianato alifáticos **P1** y o bien al menos una aldimina de fórmula (I) o bien al menos un compuesto que contiene grupos aldimino **AV**.

Como poliisocianato **P1** son adecuados, por un lado, polímeros de poliuretano que presentan grupos isocianato alifáticos **PUP1**. Un polímero de poliuretano **PUP1** puede obtenerse de la misma manera a partir de polioles y poliisocianatos, tal como se describe previamente para el polímero de poliuretano **PUP**. Como polioles son adecuados polioles ya mencionados, y como poliisocianatos son adecuados los poliisocianatos alifáticos ya mencionados, prefiriéndose diisocianatos alifáticos monoméricos, en particular IPDI, HDI, TMDI y HMDI.

Como poliisocianato **P1** son adecuados por otro lado poliisocianatos **PI1** en forma de un diisocianato alifático monomérico o de un oligómero de los mismos, tal como ya se mencionó previamente, en particular un oligómero de HDI o IPDI.

Como poliisocianato **P1** son adecuados además mezclas que contienen al menos un polímero de poliuretano **PUP1** y al menos un poliisocianato **PI1**.

La composición de endurecimiento por humedad de un componente comprende, además de al menos un poliisocianato **P1** además o bien al menos una aldimina de fórmula (I) o bien al menos un compuesto que contiene grupos aldimino **AV**. Como aldimina de fórmula (I) se prefieren las aldiminas de fórmula (Ib), y como compuesto que contiene grupos aldimino **AV** se prefieren compuestos que contienen grupos aldimino **AV1** de fórmula (X). Un compuesto que contiene grupos aldimino **AV1** de fórmula (X) puede formarse en la composición también *in situ*, añadiéndose una aldimina de fórmula (Ia) en una cantidad subestequiométrica adecuada a una composición que contiene al menos un poliisocianato **P1**, formándose el compuesto que contiene grupos aldimino **AV1** de la manera descrita previamente. A este respecto, se incorpora una parte del poliisocianato **P1** como poliisocianato de fórmula (XI) en el compuesto que contiene grupos aldimino **AV1**.

Dado el caso, la composición de endurecimiento por humedad de un componente contiene otros constituyentes, en particular las sustancias auxiliares y aditivos empleados habitualmente en composiciones de poliuretano, por ejemplo los siguientes:

- plastificantes, por ejemplo ésteres de ácido carboxílico tales como ftalatos, por ejemplo ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo o ftalato de diisodecilo, adipatos, por ejemplo adipato de dioctilo, azelatos y sebacatos, ésteres de ácido fosfórico y sulfónico orgánicos o polibutenos;
- polímeros termoplásticos no reactivos, tal como por ejemplo homo- o copolímeros de monómeros insaturados, en particular del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y (met)acrilatos de alquilo, en particular polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliisobutilenos, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) y poli- α -olefinas atáxicas (APAO);
- disolventes;
- materiales de relleno inorgánicos y orgánicos, por ejemplo carbonatos de calcio molidos o precipitados, que están recubiertos dado el caso con ácidos grasos, en particular estearatos, barita (BaSO₄, también denominado espato pesado), harina de cuarzo, caolines calcinados, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silícicos, en particular ácidos silícicos altamente dispersados de procesos de pirólisis, negros de humo, en particular negros de humo de producción industrial (denominados en adelante "negro de humo"), polvos de PVC o esferas huecas;
- fibras, por ejemplo de polietileno;
- pigmentos, por ejemplo dióxido de titanio u óxidos de hierro;
- catalizadores que aceleran la hidrólisis de los grupos aldimino, en particular ácidos, por ejemplo ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido benzoico, ácido salicílico o ácido 2-nitrobenzoico, anhídridos de ácido carboxílico orgánicos tales como anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y anhídrido de ácido hexahidrometilftálico, ésteres silícicos de ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos orgánicos tales

como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o 4-dodecilbencenosulfonsäure, ésteres de ácido sulfónico, otros ácidos orgánicos o inorgánicos, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácido mencionados anteriormente;

- 5 - catalizadores que aceleran la reacción de los grupos isocianato, por ejemplo compuestos de organoestaño tales como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño y dilaurato de dioctilestaño, compuestos de bismuto tales como trioctoato de bismuto y tris(neodecanoato) de bismuto, y compuestos que contienen grupos amino terciario tales como 2,2'-dimorfolinodietil éter y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano;
- 10 - modificadores de la reología tales como por ejemplo agentes espesantes o agentes tixotrópicos, por ejemplo compuestos de urea, ceras de poliamida, bentonitas o ácidos silícicos pirógenos;
- diluyentes reactivos y reticulantes, por ejemplo diisocianatos monoméricos tales como MDI, PMDI, TDI, HDI, 1,12-dodecametilendiisocianato, ciclohexan-1,3- o 1,4-diisocianato, IPDI, perhidro-2,4'- y -4,4'-difeniilmetandiisocianato, 1,3- y 1,4-tetrametilxililendiisocianato, así como oligómeros y derivados de estos poliisocianatos, en particular en forma de isocianuratos, carbodiimidas, uretoniminas, biurets, alofanatos o iminooxadiazindionas, aductos de poliisocianatos monoméricos con polioles de cadena corta, así como dihidrazida de ácido adípico y otras dihidrazidas, así como poliisocianatos con grupos isocianato aromáticos bloqueados, tales como por ejemplo los tipos Desmocap® 11, 12 y XP 2540 (todos de Bayer) y Los tipos Trixene® BI 7641, BI 7642, BI 7770, BI 7771, BI 7772, BI 7774 y BI 7779 (todos de Baxenden);
- 15 - aminas bloqueadas, por ejemplo en forma de ketiminas, oxazolidinas, enaminas u otras aldiminas;
- 20 - agentes de secado tales como por ejemplo tamiz molecular, óxido de calcio, isocianatos altamente reactivos tales como p-tosilisocianato, ésteres de ácido ortofórmico, alcoxisilanos tales como tetraetoxisilano, organoalcoxisilanos tales como viniltrimetoxisilano, y organoalcoxisilanos, que en posición α con respecto al grupo silano, presentan un grupo funcional;
- 25 - agentes adherentes, en particular organoalcoxisilanos ("silanos") tales como por ejemplo epoxisilanos, vinilsilanos, (met)acrisilanos, isocianatosilanos, carbamatosilanos, alquilsilanos, S-(alquilcarbonil)-mercaptosilanos y aldiminosilanos, así como formas oligoméricas de estos silanos;
- estabilizadores frente al calor, luz y radiación UV;
- sustancias ignífugas;
- 30 - sustancias tensioactivas tales como por ejemplo agentes humectantes, agentes de nivelación, agentes de desaireación o antiespumantes;
- biocidas tales como por ejemplo alguicidas, fungicidas o sustancias que inhiben el crecimiento de hongos.

Es ventajoso, en el caso del uso de tales constituyentes adicionales, prestar atención a que estos no perjudiquen fuertemente la estabilidad en almacenamiento de la composición. Es decir, que estos constituyentes, durante el almacenamiento, no deben desencadenar en una medida significativa las reacciones que llevan a la reticulación, tales como hidrólisis de los grupos aldimino o reticulación de los grupos isocianato. En particular esto significa que todos estos constituyentes no contendrán o, a lo sumo, contendrán trazas de agua. Puede ser útil secar química o físicamente ciertos constituyentes antes de añadirlos a la composición.

40 Preferentemente, la composición de endurecimiento por humedad de un componente contiene al menos un catalizador. El catalizador es en particular 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 mencionadas. Puede ser bastante ventajoso emplear diferentes catalizadores, o diferentes tipos de catalizador.

45 La composición de endurecimiento por humedad de un componente se produce y conserva con la exclusión de humedad. Es estable en almacenamiento, es decir, puede conservarse con la exclusión de humedad en un envase o disposición adecuado, tal como por ejemplo un barril, un cubo, una bolsa, un cartucho o una botella durante un periodo de tiempo de por ejemplo varios meses, sin que varíe en sus propiedades de aplicación o en sus propiedades tras el endurecimiento en una medida relevante para su uso. En función de la consistencia de la composición es habitual determinar la estabilidad en almacenamiento a través de la medición de la viscosidad.

Los grupos aldimino de la aldimina de fórmula (I) y/o del compuesto que contiene grupos aldimino **AV** tienen la propiedad de hidrolizarse al contacto con humedad. Los grupos amino primario que se liberan formalmente a este respecto reaccionan a este respecto con los grupos isocianato presentes en la composición para dar grupos urea, y se libera el aldehído **ALD** de fórmula (IV) correspondiente. Grupos isocianato en exceso en relación con los grupos aldimino reaccionan directamente con humedad y forman asimismo grupos urea. Grupos isocianato bloqueados dado el caso presentes reaccionan en general con la liberación del agente de bloqueo asimismo para dar grupos urea, transcurriendo esta reacción dado el caso solo bajo la acción de calor. Como resultado de estas reacciones, la composición endurece para dar un material sólido; este proceso se denomina también reticulación. La reacción de los grupos isocianato con la aldimina de hidrolización no tiene que tener lugar a este respecto necesariamente a través de grupos amino libres. Naturalmente son posibles también reacciones con etapas intermedias de la reacción de hidrólisis. Por ejemplo es concebible que un grupo aldimino de hidrolización reaccione en forma de un hemiaminal directamente con un grupo isocianato.

65 El agua necesaria para la reacción de endurecimiento puede proceder o bien del aire (humedad del aire), o bien, también, la composición puede ponerse en contacto con un componente que contiene agua, por ejemplo mediante

rociado, o puede añadirse a la composición con la aplicación de un componente que contiene agua.

La composición de endurecimiento por humedad de un componente endurece al contacto con humedad en general sin la formación de burbujas. Puede influirse en la velocidad de endurecimiento a través del tipo y la cantidad de uno o varios catalizadores dado el caso presentes, a través de la temperatura que prevalece durante endurecimiento así como a través de la humedad del aire o la cantidad de agua añadida.

En otra forma de realización, la composición endurecible es de dos componentes y contiene al menos un poliisocianato **P2** y o bien al menos una aldimina de fórmula (I) o bien al menos un compuesto que contiene grupos aldimino **AV**.

Como "de dos componentes" se denomina en el presente documento una composición endurecible, en la que los constituyentes de la composición se encuentran en dos componentes distintos, que se almacenan en recipientes separados entre sí y que son estables en almacenamiento en cada caso en sí mismos. Los dos componentes se denominan componente **K1** y componente **K2**. Solo poco antes o durante la aplicación de la composición se mezclan los dos componentes entre sí, después de lo cual endurece la composición mezclada, transcurriendo o completándose el endurecimiento en determinadas circunstancias solo mediante la acción de humedad y/o calor.

La aldimina de fórmula (I) o el compuesto que contiene grupos aldimino **AV** puede o bien ser un constituyente del componente **K1**, o bien un constituyente del componente **K2**, o un constituyente de los dos componentes **K1** y **K2**.

El componente **K1** de la composición de poliuretano de dos componentes contiene como poliisocianato al menos un poliisocianato **P2**.

Como poliisocianato **P2** es adecuado un poliisocianato **PI2** en forma de un diisocianato monomérico o de un oligómero de un diisocianato monomérico o de un derivado de un diisocianato monomérico. Como poliisocianato **PI2** son adecuados los poliisocianatos **PI** mencionados previamente, prefiriéndose formas técnicas de IPDI, HDI y TDI oligomérico, así como en particular PMDI y formas líquidas a temperatura ambiente de MDI.

Como poliisocianato **P2** es adecuado además un polímero de poliuretano **PUP**, tal como se describió previamente.

Como poliisocianato **P2** son adecuados, por último, también mezclas de polímeros de poliuretano **PUP** y poliisocianatos **PI2**, en particular mezclas de al menos un polímero de poliuretano a base de MDI **PUP** y al menos un MDI monomérico y/o polimérico.

Además del poliisocianato **P2**, el componente **K1** puede contener al menos una aldimina de fórmula (I) o al menos un compuesto que contiene grupos aldimino **AV**. En este caso, el poliisocianato **P2** presenta preferentemente grupos isocianato alifáticos. Preferentemente, el componente **K1** no contiene ni una aldimina de fórmula (I) ni un compuesto que contiene grupos aldimino **AV**.

El componente **K2** de la composición de poliuretano de dos componentes contiene al menos un constituyente reactivo frente a grupos isocianato, en particular seleccionado del grupo que comprende agua, poliaminas, polioles, aminoalcoholes, polioles o aminas bloqueadas. Preferentemente, el componente **K2** contiene al menos una amina bloqueada en forma de al menos una aldimina de fórmula (I) o en forma de al menos un compuesto que contiene grupos aldimino **AV**. Para ello son adecuadas las aldiminas de fórmula (I) descritas de manera detallada previamente, o las formas de realización preferidas de las mismas, en particular aldiminas de fórmula (I) con la suma de los índices m+n de 2 o 3, así como compuestos que contienen grupos aldimino **AV**, que están libres de grupos isocianato y presentan una funcionalidad con respecto a la reacción con grupos isocianato de 2 o 3. Se prefieren especialmente aldiminas de las fórmulas (Ia) y (Ib), así como compuestos que contienen grupos aldimino **AV1** de fórmula (X) con el índice u = 0 y el índice v = 2 o 3.

Como poliaminas en el componente **K2** son adecuadas poliaminas alifáticas primarias, tal como se describieron ya como aminas **B2** de fórmula (IIIb); poliaminas alifáticas secundarias tales como por ejemplo N,N'-dibutil-etilendiamina; N,N'-di-terc-butil-etilendiamina, N,N'-dietil-1,6-hexanodiamina, 1-(1-metiletil-amino)-3-(1-metiletil-aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexano (Jefflink® 754 de Huntsman), N4-ciclohexil-2-metil-N2-(2-metilpropil)-2,4-pentanodiamina, N,N'-dialquil-1,3-xililendiamina, bis-(4-(N-alquilamino)-ciclohexil)-metano, polieteraminas N-alquiladas, por ejemplo los tipos Jeffamine® SD-231, SD-401, SD-404 y SD-2001 (todos de Huntsman), productos de la adición de tipo Michael de las poliaminas alifáticas primarias mencionadas a modo de ejemplo a aceptores de Michael tales como diésteres de ácido maleico, diésteres de ácido fumárico, diésteres de ácido citracónico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ésteres de ácido cinámico, diésteres de ácido itacónico, diésteres de ácido vinilfosfónico, ésteres arílicos de ácido vinilsulfónico, vinilsulfonas, vinilnitrilos, 1-nitroetilenos o productos de condensación de Knoevenagel tales como por ejemplo aquellos de diésteres de ácido malónico y aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído o benzaldehído; poliaminas alifáticas con grupos amino primario y secundario, tales como por ejemplo N-butyl-1,6-hexanodiamina; poliaminas aromáticas primarias y/o secundarias tales como por ejemplo m- y p-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA), 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (MOCA), mezclas de 3,5-dimetiltio-2,4- y -2,6-toluilendiamina (disponible como Ethacure® 300 de Albemarle), mezclas de

- 3,5-dietil-2,4- y -2,6-toluidendiamina (DETD), 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DEA), 3,3',5,5'- tetraetil-2,2'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (M-CDEA), 3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-MIPA), 3,3',5,5'-tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DIPA), 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), 4-amino-N-(4-aminofenil)-bencenosulfonamida, ácido 5,5'-metilendiantranílico, dimetil-(diantrinato de 5,5'-metileno), 1,3-propilen-bis-(4-aminobenzoato), 1,4-butileno-bis-(4-aminobenzoato), poli(óxido de tetrametilen)-bis-(4-aminobenzoato) (disponible como Versalink® de Air Products), 1,2-bis-(2-aminofeniltio)-etano, N,N'-dialquil-p-fenilendiamina, N,N'-dialquil-4,4'-diaminodifenilmetano, 2-metilpropil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato) y terc-butil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato); así como poliaminas con más de tres grupos amino.
- 10 Como polioles en el componente **K2** son adecuados los mismos polioles que se mencionaron ya como adecuados para la producción de un polímero de poliuretano **PUP**, así como aquellos alcoholes divalentes o polivalentes de bajo peso molecular, tal como se mencionaron previamente como adecuados para el uso conjunto en la producción de un polímero de poliuretano **PUP**.
- 15 Como aminoalcoholes en el componente **K2** son adecuados compuestos que presentan al menos un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo hidroxilo, tal como por ejemplo las hidroxiaminas alifáticas, que se mencionaron ya previamente como aminas **B1** adecuadas para la producción de las aldminas de fórmula (I), así como además, por ejemplo, dietanolamina, 2-(metilamino)etanol, 2-(etilamino)etanol, 2-(butilamino)etanol y 2-(ciclohexilamino)etanol.
- 20 Como politioles en el componente **K2** son adecuados, por ejemplo, polímeros terminados en mercapto líquidos conocidos con los nombres comerciales Thiokol®, por ejemplo los tipos LP-3, LP-33, LP-980, LP-23, LP-55, LP-56, LP-12, LP-31, LP-32 y LP-2 (Morton Thiokol; por ejemplo disponible de SPI Supplies, EE. UU., o de Toray Fine Chemicals, Japón), así como poliésteres de ácidos tiocarboxílicos, por ejemplo tetramercaptoacetato de pentaeritritol, trimercaptoacetato de trimetilolpropano, dimercaptoacetato de glicol, tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tri-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano y di-(3-mercaptopropionato) de glicol.
- 25 Además de las aldminas de fórmula (I) y los compuestos que contienen grupos aldmino **AV**, pueden emplearse también otras aminas bloqueadas como constituyente del componente **K2**, en particular ketiminas, oxazolidinas, enaminas así como otras aldminas. Tales otras aldminas pueden obtenerse a partir de otros aldehídos distintos de los aldehídos **ALD** de fórmula (IV) mencionados previamente, tales como por ejemplo isobutiraldehído o los productos de la esterificación de ácidos carboxílicos, tales como en particular ácido láurico, con 3-hidroxipivalaldehído. Las ketiminas pueden obtenerse por ejemplo a partir de la reacción de las aminas **B** de fórmula (III) descritas previamente con cetonas. Oxazolidinas adecuadas son en particular polioxazolidinas, tales como por ejemplo agentes endurecedores OZ (Bayer). Enaminas adecuadas pueden obtenerse por ejemplo a partir de la reacción de aminas con varios grupos amino secundario con aldehídos o cetonas alifáticos o cicloalifáticos, que en el átomo de C en posición α con respecto al grupo carbonilo, presentan al menos un átomo de hidrógeno.
- 30 Dado el caso, el componente **K2** contiene agua, en particular la cantidad de agua necesaria para la hidrólisis de los grupos aldmino y otros grupos amino bloqueados, o una parte de la misma.
- 40 Preferentemente, el componente **K2** contiene además al menos un catalizador en forma de un compuesto organometálico y/o de una amina terciaria y/o de un ácido, en particular de un ácido carboxílico o sulfónico orgánico.
- 45 La composición de poliuretano de dos componentes contiene dado el caso otros constituyentes. En el caso del componente **K1** estos son en particular los agentes auxiliares y aditivos, tal como se mencionaron previamente para una composición endurecible por humedad de un componente. En el caso del componente **K2**, son posibles, además de estos adicionalmente también otros agentes auxiliares y aditivos, que no son almacenables o solo durante un corto tiempo junto con grupos isocianato libres. En particular, estos son catalizadores tales como:
- 50 compuestos de zinc, manganeso, hierro, cromo, cobalto, cobre, níquel, molibdeno, plomo, cadmio, mercurio, antimonio, vanadio, titanio, circonio o potasio, tales como acetato de zinc(II), 2-etilhexanoato de zinc(II), laurato de zinc(II), oleato de zinc(II), naftenato de zinc(II), acetilacetato de zinc(II), salicilato de zinc(II), 2-etilhexanoato de manganeso(II), 2-etilhexanoato de hierro(III), acetilacetato de hierro(III), 2-etilhexanoato de cromo(III), naftenato de cobalto(II), 2-etilhexanoato de cobalto(II), 2-etilhexanoato de cobre(II), naftenato de níquel(II), neodecanoato de fenilmercurio, acetato de plomo(II), 2-etilhexanoato de plomo(II), neodecanoato de plomo(II), acetilacetato de plomo(II), lactato de aluminio, oleato de aluminio, acetilacetato de aluminio(III), bis-(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis-(etilacetoacetato) de dibutoxititanio, bis-(acetilacetato) de dibutoxititanio, acetato de potasio, octoato de potasio; aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, N-etil-diisopropilamina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, pentametil-dietilentriamina y homólogos superiores de las mismas, N,N,N',N'-tetrametil-propilendiamina, pentametil- dipropilentriamina y homólogos superiores de las mismas, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil- 1,6-hexanodiamina, bis-(dimetilamino)-metano, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metil-diciclohexilamina, N,N-dimetil-hexadecilamina, adipato de bis-(N,N-dietilaminoetil), N,N-dimetil-2-feniletilamina, tris-(3-dimetilaminopropil)-amina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-coccomorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis-(dimetilaminoetil)-piperazina, 1,3,5-tris-(dimetilaminopropil)- hexahidrotiazina, bis-(2-dimetilaminoetil) éter; compuestos aromáticos de nitrógeno tales

como 4-dimetilamino-piridina, N-metilimidazol, N-vinilimidazol o 1,2-dimetilimidazol; amidinas y guanidinas tales como 1,1,3,3-tetrametilguanidina; aminas terciarias que contienen átomos de hidrógeno activos, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 3-(dimetilamino)-propil-diisopropanolamina, bis-(3-(dimetilamino)-propil)-isopropanolamina, bis-(3-dimetilaminopropil)amina, 3-(dimetilamino)-propil-urea, bases de Mannich de fenoles tales como 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol o 2,4,6-tris-(3-(dimetilamino)-propilaminometil)-fenol, imidazoles tales como por ejemplo N-hidroxiopropilimidazol o N-(3-aminopropil)-imidazol, así como productos de alcoxilación y polialcoxilación de estos compuestos, por ejemplo dimetilaminoetoxietanol; compuestos de amonio orgánicos tales como hidróxido de benciltrimetilamonio o aminas terciarias alcoxiladas; los denominados catalizadores de "acción retardada", que representan modificaciones de catalizadores de metal o de amina conocidos, tales como productos de reacción de aminas terciarias y ácidos carboxílicos o fenoles, por ejemplo de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano o DBU y ácido fórmico o ácido acético; así como combinaciones de los compuestos mencionados, en particular de compuestos de metal y aminas terciarias.

La producción de los dos componentes **K1** y **K2** tiene lugar de manera separada uno de otro, para el componente **K1** con la exclusión de humedad. Los dos componentes **K1** y **K2** son estables en almacenamiento separados uno de otro, es decir, pueden conservarse cada uno en un envase o disposición adecuado, tal como por ejemplo un barril, una bolsa, un cubo, un cartucho o una botella, antes de su aplicación durante varios meses hasta un año y más tiempo, sin que varíen en sus propiedades respectivas en una medida relevante para su uso.

Para el uso de la composición de poliuretano de dos componentes, los dos componentes **K1** y **K2** se mezclan entre sí. A este respecto, ha de prestarse atención a que la relación de mezcla se selecciona de modo que los constituyentes reactivos frente a grupos isocianato se encuentran en una relación adecuada con respecto a los grupos isocianato del componente **K1**. En particular, la relación asciende a de 0,1 a 1,1, preferentemente de 0,5 a 0,95, de manera especialmente preferente de 0,6 a 0,9, equivalentes de la suma de los grupos hidroxilo, grupos amino, grupos mercapto y grupos amino protegidos presentes por equivalente de grupos isocianato, contando el doble los grupos amino protegidos en forma de grupos oxazolidino. Durante el endurecimiento reaccionan los grupos isocianato en exceso con humedad, en particular con humedad del aire.

El mezclado de los dos componentes **K1** y **K2** tiene lugar con un procedimiento adecuado, por ejemplo a través de una mezcladora estática. El mezclado puede tener lugar de manera continua o discontinua. La composición mezclada se aplica a continuación sobre un sustrato, dado el caso por medio de un agente auxiliar de aplicación adecuado. A este respecto, ha de prestarse atención a que entre el mezclado de los componentes y la aplicación, no pase demasiado tiempo, dado que mediante una reacción previa demasiado intensa de los constituyentes de la composición mezclada antes de la aplicación, puede perturbarse la función de la composición endurecida, por ejemplo formándose la adherencia al sustrato solo de manera insuficiente o retardada. El lapso de tiempo máximo, dentro del que debería aplicarse la composición mezclada, se denomina "periodo de aplicación".

Después del mezclado de los componentes **K1** y **K2** comienza el endurecimiento. Los grupos aldimino comienzan, de la manera ya descrita, a reaccionar con los grupos isocianato, en cuanto entran en contacto con agua. O bien el agua está ya presente en la composición mezclada – siendo un constituyente del componente **K2**, o bien añadiéndose a la composición antes o durante el mezclado de los dos componentes **K1** y **K2** –, o bien difundándose el agua en forma de humedad del aire en la composición mezclada. En el último caso, tiene lugar la reacción de los grupos aldimino con los grupos isocianato de fuera adentro, en paralelo a la penetración de la humedad desde el aire hasta la composición. Tal como ya se describe, la reacción de los grupos isocianato debe tener lugar con los grupos aldimino de hidrólisis no necesariamente a través de grupos amino libres, sino que puede tener lugar también a través de etapas intermedias de la reacción de hidrólisis. De la misma manera, los grupos reactivos se liberan de aminas bloqueadas adicionales dado el caso presentes en la composición. Además, después del mezclado de los componentes **K1** y **K2** reaccionan los grupos hidroxilo, mercapto y amino presentes en la composición con los grupos isocianato. Los grupos isocianato en exceso reaccionan en particular directamente con agua. Como resultado de estas reacciones, la composición mezclada reticula y endurece por último para dar un material sólido.

El endurecimiento de las composiciones endurecibles descritas tiene lugar en general sin la formación de burbujas, también a alta velocidad de endurecimiento. La velocidad de endurecimiento puede influirse a través del tipo y la cantidad de uno o varios catalizadores dado el caso presentes, a través de la temperatura que prevalece durante el endurecimiento así como a través de la humedad del aire o la cantidad de agua añadida.

Tal como ya se mencionó previamente, el grupo amino terciario de las aldiminas de fórmula (I), o de los compuestos que contienen grupos aldimino **AV**, puede tener un efecto catalítico sobre la reacción de los grupos isocianato y, por lo tanto, acelerar el endurecimiento. A este respecto, es ventajoso que su basicidad sea relativamente baja, dado que aminas terciarias fuertemente básicas perturban la hidrólisis catalizada con ácido de los grupos aldimino y/o pueden acelerar excesivamente la reacción directa de los grupos isocianato, en particular con agua, lo que puede repercutir de manera perturbadora en el endurecimiento. El efecto de aceleración de los grupos amino terciario sobre la reacción de los grupos isocianato, en particular sobre la reacción de los grupos isocianato restantes después de la reacción de los grupos aldimino con agua presente, se favorece adicionalmente por el hecho de que el grupo amino terciario está localizado en la parte de aldehído de la aldimina. Durante la hidrólisis de los grupos

aldimino se liberan aldehídos **ALD** de fórmula (IV) que contienen el grupo amino terciario. Debido a su tamaño relativamente pequeño, los aldehídos **ALD** son muy móviles en la composición endurecida, lo que aumenta potencialmente su efecto catalítico sobre otros grupos isocianato. Los aldehídos **ALD** liberados permanecen en gran parte en la composición endurecida, allí presentan una excelente compatibilidad, no tienden a la exudación y tienen solo un pequeño efecto plastificante, lo que es muy ventajoso. Una ventaja adicional de las composiciones descritas se encuentra en el olor relativamente bajo de las aldiminas descritas y de los aldehídos **ALD** liberados durante el endurecimiento. De esta manera, las composiciones presentan antes, durante y después del endurecimiento solo un ligero olor.

10 Como resultado de estas reacciones con agua, en particular en la fórmula de la humedad del aire, la composición reticula y endurece por último para dar un material sólido.

Aplicaciones preferidas de las composiciones endurecibles descritas son adhesivos, selladores, masas de relleno, recubrimientos, revestimientos de suelos, pinturas, barnices, imprimaciones o espumas de uno o dos componentes. 15 Aplicaciones individuales se describirán brevemente en adelante, lo que sin embargo no limitará en modo alguno una aplicación de otro tipo de estas composiciones.

En una forma de realización preferida, se usa una de las composiciones endurecibles descritas como adhesivo o sellador elástico. En esta aplicación, el contenido del poliisocianato, preferentemente en forma de un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato, se encuentra en particular en el intervalo de 10 - 80 % en peso, preferentemente del 15 - 70 % en peso, con respecto a la composición total.

Además, la composición endurecible en la aplicación como adhesivo o sellador elástico contiene de manera ventajosa al menos un material de relleno, influyendo este tanto las propiedades reológicas de la composición no endurecida como las propiedades mecánicas y la naturaleza superficial de la composición endurecida. Materiales de relleno adecuados son los materiales de relleno inorgánicos y orgánicos ya mencionados. Se prefieren negro de humo, carbonatos de calcio, caolines calcinados, ácidos silícicos altamente dispersos, polvos de PVC así como materiales de relleno ignífugos tales como hidratos o hidróxidos, en particular hidróxido de aluminio. El contenido en material de relleno se encuentra en particular en el intervalo del 10 al 70 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso, con respecto a la composición total. Puede ser ventajoso emplear una mezcla de distintos materiales de relleno.

Además, la composición endurecible en la aplicación como adhesivo o sellador elástico contiene de manera ventajosa al menos uno de los catalizadores ya mencionados, que acelera la hidrólisis de los grupos aldimino o la reacción de los grupos isocianato. En particular son adecuadas mezclas de ácidos orgánicos y un compuesto organometálico o un complejo de metal, de un ácido orgánico y un compuesto que contiene grupos amino terciario, o mezclas de ácidos orgánicos, un compuesto organometálico o un complejo de metal, y un compuesto que contiene grupos amino terciario. Un contenido típico en catalizadores asciende habitualmente a del 0,005 al 2 % en peso con respecto a la composición total, siendo evidente para el experto qué cantidades de uso son útiles para cada catalizador.

Un adhesivo o sellador elástico puede encontrarse en forma de una composición de un componente o de dos componentes, produciéndose y aplicándose esta en cada caso de la manera ya descrita. Un adhesivo o sellador elástico de un componente contiene preferentemente al menos un polímero de poliuretano **PUP1**.

Aplicaciones adecuadas de un adhesivo elástico de uno o dos componentes son por ejemplo el pegado de elementos constructivos en construcción de edificios u obra civil y en la fabricación o reparación de bienes industriales o bienes de consumo, en particular de ventanas, máquinas domésticas o medios de transporte tales como vehículos para agua o parpa tierra, preferentemente automóviles, autobuses, camiones, trenes o barcos, así como el pegado de artículos de la industria de los muebles, textil o de embalajes; o el sellado de juntas, costuras o cavidades en la fabricación o reparación industrial, o en la construcción de edificios u obra civil.

Aplicaciones adecuadas de un sellador elástico de uno o dos componentes son por ejemplo el sellado de un edificio, en particular juntas en la construcción de edificios u obra civil, o el sellado de una parte de un edificio, por ejemplo de una ventana o de un suelo, o el sellado de un bien industrial, tal como por ejemplo de una máquina doméstica o de un medio de transporte, en particular de un vehículos para agua o tierra, o de una parte del mismo.

En otra forma de realización preferida, se usa una de las composiciones endurecibles descritas como recubrimiento elástico. En esta aplicación, el contenido del poliisocianato se encuentra en particular en el intervalo del 10 - 80 % en peso, preferentemente del 15 - 70 % en peso, con respecto a la composición total.

Además, la composición endurecible en la aplicación como recubrimiento elástico contiene de manera ventajosa al menos un material de relleno, influyendo este tanto en las propiedades reológicas de la composición no endurecida como en las propiedades mecánicas y la naturaleza superficial de la composición endurecida. Son adecuados los materiales de relleno inorgánicos y orgánicos ya mencionados. Se prefieren carbonatos de calcio, barita y harina de cuarzo, así como materiales de relleno ignífugos, tales como hidratos o hidróxidos, en particular hidróxido de

aluminio. El contenido en material de relleno se encuentra en particular en el intervalo del 10 al 70 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso, con respecto a la composición total. Puede ser ventajoso emplear una mezcla de distintos materiales de relleno.

5 Además, la composición endurecible en la aplicación como recubrimiento elástico contiene de manera ventajosa al menos un catalizador. A este respecto son adecuados los mismos catalizadores en las mismas cantidades que se mencionaron ya como constituyentes adecuados de adhesivos y selladores elásticos.

10 Además, la composición endurecible en la aplicación como recubrimiento elástico contiene de manera ventajosa al menos otro de los agentes auxiliares y aditivos ya mencionados, en particular seleccionados del grupo que comprende pigmentos, agentes de nivelación, antiespumantes y estabilizadores.

15 Un recubrimiento elástico puede encontrarse en forma de una composición de un componente o de dos componentes, produciéndose y aplicándose esta en cada caso de la manera ya descrita.

De manera ventajosa, la composición presenta una consistencia líquida con buenas propiedades de nivelación. De esta manera, puede aplicarse de manera sencilla como recubrimiento de autonivelación sobre superficies principalmente planas, por ejemplo como revestimiento de suelos.

20 En el caso de un revestimiento de suelo fabricado se trata con frecuencia de una estructura de varias capas diferenciadas. Una estructura típica puede comenzar por ejemplo con una denominada imprimación, que tiene el objetivo de preparar el sustrato para el recubrimiento de poliuretano elástico. A continuación se aplica por ejemplo la composición descrita como capa elástica, pudiendo tener lugar esta aplicación en función de la naturaleza del sustrato y el grosor de capa deseado en uno o varios pasos de trabajo. Por capa se aplica habitualmente un grosor de capa de 0,5 a 3 mm, en particular de 0,5 a 2 mm. Por último puede aplicarse a continuación un denominado sellado, que en una capa delgada, por ejemplo en un grosor de algunos micrómetros a algunas décimas de milímetro, influye de nuevo la naturaleza superficial del revestimiento de suelos. A este respecto, puede tratarse de un sellado transparente o de un sellado pigmentado.

30 En el caso de un recubrimiento de dos componentes, los dos componentes **K1** y **K2** se mezclan entre sí antes de la aplicación de una manera adecuada y la composición mezclada se aplica dentro del periodo de aplicación.

35 La aplicación de la composición endurecible en forma de un recubrimiento elástico tiene lugar normalmente mediante vertido sobre el sustrato que va a recubrirse y se distribuye de manera uniforme en estado líquido con ayuda por ejemplo de una rasqueta o de una llana dentada. Adicionalmente, el material puede igualarse y desairearse con un cilindro de puntas. En cambio es también posible una aplicación a máquina, por ejemplo en forma de una aplicación por pulverización.

40 Un sustrato adecuado, sobre el que se aplica normalmente la composición, es por ejemplo hormigón, cemento, asfalto, acero, madera, cerámica o un plástico, pudiendo pretratarse el sustrato mediante limpieza, cepillado o chorros de arena, y/o puede presentar una imprimación. Como imprimaciones se tienen en cuenta por ejemplo soluciones de agente adherente o imprimaciones.

45 El recubrimiento elástico descrito puede usarse de manera ventajosa en la zona interior o exterior de un edificio o de una obra de construcción, por ejemplo como revestimiento de suelo para interiores tales como oficinas, naves industriales, gimnasios o cámaras frigoríficas o en la zona exterior para balcones, terrazas, puentes, plataformas de aparcamiento o campos de deportes y parques infantiles.

50 En otra forma de realización preferida, se usa una de las composiciones endurecibles descritas como pintura, barniz o imprimación. En esta aplicación, el poliisocianato representa preferentemente o bien un poliisocianato **PI1** o bien un poliisocianato **PI2**.

55 Por una "imprimación" se entiende en el presente documento una composición adecuada como pintura de fondo, que contiene además de sustancias volátiles no reactivos y opcionalmente suplementos sólidos al menos un polímero y/o al menos una sustancia con grupos reactivos y que es capaz de endurecer con la aplicación sobre un sustrato para dar una película sólida, que se adhiere adecuadamente, en un grosor de capa de normalmente al menos 5 µm, llevándose a cabo el endurecimiento o bien solo mediante la evaporación de las sustancias volátiles no reactivas, tales como por ejemplo disolventes o agua, o mediante una reacción química, o mediante una combinación de estos factores, y que forma una buena adherencia con una capa aplicada a continuación, por ejemplo un adhesivo o sellador.

60 En la aplicación como pintura, barniz o imprimación se prefieren composiciones de un componente, conteniendo estas por motivos de estabilidad en almacenamiento, preferentemente exclusivamente poliisocianatos con grupos isocianato alifáticos.

65 Además, la composición endurecible en la aplicación como pintura, barniz o imprimación contiene de manera

ventajosa al menos un agente auxiliar y aditivo adicional ya mencionado, en particular al menos un disolvente. Disolventes adecuados son por ejemplo cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona y óxido de mesitilo, así como cetonas cíclicas tales como ciclohexanono y metilciclohexanona; ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de terc-butilo, 5 formiatos, propionatos o malonatos; éteres tales como éteres de cetona, éteres de éster y dialquil éteres tales como diisopropil éter, dietil éter, dibutil éter, metil-terc-butil éter, dietilenglicoldietil éter así como etilenglicoldietil éter; hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como tolueno, xileno, heptano, octano, y fracciones de petróleo tales como nafta, espíritu petróleo, éter de petróleo o bencina; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno; 10 así como lactamas N-alquiladas tales como por ejemplo N-metilpirrolidona, N-ciclohexilpirrolidona o N-dodecylpirrolidona. El contenido en disolventes se encuentra en particular en el intervalo del 10 al 90 % en peso, preferentemente del 20 al 80 % en peso, con respecto a la composición total.

Además, la composición endurecible en la aplicación como pintura, barniz o imprimación puede contener otros 15 constituyentes, en particular triisocianatos tales como tris-(4-isocianatofenil)-metano y tris-(4-isocianatofenil)-tiofosfato; aminosilanos, tales como por ejemplo 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, bis-[3-(tri-metoxisilil)-propil]-amina, 3-aminopropil-dimetoximetilsilano, 3-amino-2-metilpropil-trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-dimetoximetilsilano, 4-aminobutil-trimetoxisilano, 4-aminobutil-dimetoximetilsilano, 4-amino-3-metilbutil-trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-dimetoximetilsilano, [3-(2-aminoetilamino)-propil]trimetoxisilano (= 4,7,10-triazadecil-trimetoxisilano), 2-aminoetil-trimetoxisilano, 2-aminoetil-dimetoximetilsilano, aminometil-trimetoxisilano, aminometil-dimetoximetilsilano, aminometilmetoxidimetilsilano, 7-amino-4-oxaheptildimetoximetilsilano, N-(metil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano; tris-[3-(tri-metoxisilil)-propil]-amina, 1,3,5- tris[3-(trimetoxisilil)propil]-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-trion-urea (=tris(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato) así como los análogos correspondientes, en los 25 que el grupo metoxi está sustituido por un grupo etoxi o isoproxi; mercaptosilanos, tales como por ejemplo 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o 3-mercaptopropiltri-tetoxisilano, epoxisilanos, tales como por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-tetoxisilano; ureidoalquilsilanos así como aductos de amino- y/o mercaptosilanos con epóxidos o epoxisilanos, por ejemplo con 3-glicidiloxipropilsilanos; titanatos, preferentemente aquellos que presentan al menos un sustituyente unido a través de un enlace oxígeno-titanio al átomo de titanio, en particular un grupo alcoxi, grupo sulfonato, grupo carboxilato, grupo dialquilsulfato, grupo dialquilsulfato o un 30 grupo acetilacetato, donde, en el caso de varios sustituyentes, todos estos pueden ser iguales o estar mezclados entre sí. Ejemplos de titanatos adecuados son los tipos disponibles de Kenrich Petrochemicals con el nombre comercial Ken-React® KR TTS, KR 7, KR 9S, KR 12, KR 26S, KR 33DS, KR 38S, KR 39DS, KR44, KR 134S, KR 138S, KR 158FS, KR212, KR 238S, KR 262ES, KR 138D, KR 158D, KR238T, KR 238M, KR238A, KR238J, KR262A, LICA 38J, KR 55, LICA 01, LICA 09, LICA 12, LICA 38, LICA 44, LICA 97, LICA 99, KR OPPR y KR OPP2, 35 así como los tipos disponibles de DuPont con el nombre comercial Tyzor® ET, TPT, NPT, BTM, AA, AA-75, AA-95, AA-105, TE, ETAM y OGT.

De manera ventajosa, las pinturas, barnices o imprimaciones descritos contienen al menos un agente adherente en forma de los silanos o titanatos ya mencionados. 40

De manera ventajosa, las pinturas, barnices o imprimaciones descritos contienen al menos uno de los catalizadores ya mencionados.

Las pinturas, barnices o imprimaciones descritos se aplican habitualmente por medio de pincel, fieltro, paño, esponja 45 o una pistola pulverizadora sobre el sustrato. Esta aplicación puede tener lugar de manera manual o automática, en particular por medio de robots.

Las pinturas, barnices o imprimaciones descritos reaccionan al contacto con agua, en particular en forma de humedad del aire, de la manera ya descrita, reaccionando otros componentes reactivos con agua, tales como por 50 ejemplo compuestos que contienen grupos titanato o silano, asimismo con agua. Además, después de haber tenido lugar la aplicación del recubrimiento comienzan a evaporarse los disolventes volátiles contenidos en el mismo dado el caso. A consecuencia de esto se forma sobre el sustrato una película sólida, de buena adherencia. Su grosor de capa se encuentra ventajosamente en aproximadamente 5 - 100 µm, en particular en 10 - 50 µm.

Una imprimación se usa de manera ventajosa como puente adherente para composiciones poliméricas en forma de adhesivos, selladores o recubrimientos tales como por ejemplo revestimientos de suelos, en particular 55 composiciones poliméricas a base de poliuretanos con grupos isocianato y/o grupos silano.

Las composiciones de acuerdo con la invención se usan normalmente en un procedimiento para el pegado de un 60 sustrato **S1** con un sustrato **S2**, que comprende las etapas:

- i) aplicar una composición endurecible descrita previamente sobre un sustrato **S1**;
- ii) poner en contacto la composición aplicada con un sustrato **S2** dentro del tiempo abierto de la composición;

65 o

- i') aplicar una composición descrita previamente sobre un sustrato **S1** y sobre un sustrato **S2**;
- ii') poner en contacto la composición aplicada entre sí dentro del tiempo abierto de la composición;

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

5 Además, la composición de acuerdo con la invención puede usarse en un procedimiento para el sellado. Este comprende la etapa:

10 i") aplicar una composición endurecible descrita previamente entre un sustrato **S1** y un sustrato **S2**, de modo que la composición entra en contacto con el sustrato **S1** y el sustrato **S2**; componiéndose el sustrato **S2** del mismo material o de un material diferente que el sustrato **S1**. Habitualmente, el sellador se introduce a presión en una denominada junta.

Además, la composición de acuerdo con la invención puede usarse en un procedimiento para recubrir un sustrato **S1**. Este comprende la etapa:

15 i") aplicar una composición endurecible descrita previamente sobre un sustrato **S1** dentro del tiempo abierto de la composición.

20 En estos tres procedimientos son sustratos **S1** y/o **S2** adecuados por ejemplo sustratos inorgánicos tales como vidrio, cerámica de vidrio, hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso y piedra natural tal como granito o mármol; metales o aleaciones tales como aluminio, acero, metales no ferrosos, metales galvanizados; sustratos orgánicos tales como cuero, tela, papel, madera, con materiales derivados de la madera unidos a resina, materiales compuestos de resina-material textil, plásticos tales como poli(cloruro de vinilo) (PVC duro y blando), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), SMC (Sheet Moulding Composites), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, PMMA, poliéster, resinas epoxídicas, poliuretanos (PUR), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), en particular polietileno (PE) tratado en superficie por medio de plasma, corona o llama o polipropileno (PP), copolímeros de etileno/propileno (EPM) y terpolímeros de etileno/propileno-dieno (EPDM); sustratos recubiertos tales como metales o aleaciones recubiertos con polvo; así como pinturas y barnices, en particular pinturas para automóviles.

30 Los sustratos pueden pretratarse, en caso necesario, antes de aplicar la composición. Los pretratamientos de este tipo comprenden en particular procedimientos de limpieza físicos y/o químicos, por ejemplo lazos, chorros de arena, cepillos o similares, o tratamiento con limpiadores o disolventes o la aplicación de un agente adherente, de una solución de agente adherente o de una imprimación.

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

En el caso de una composición de endurecimiento por calor se seca en el horno la composición aplicada a continuación en el pegado, el sellado o el recubrimiento, calentándose hasta una temperatura adecuada.

40 La aplicación de la composición endurecible puede tener lugar en un amplio espectro de temperaturas. Por ejemplo, la composición puede aplicarse a temperatura ambiente, tal como es típico para un adhesivo o un sellador elástico. La composición puede aplicarse en cambio también a temperaturas más bajas que también a temperaturas más altas. Esto último es en particular ventajoso cuando la composición contiene componentes altamente viscosos o fundible, tal como están presentes normalmente en adhesivos termofusibles, por ejemplo adhesivos de fusión en templado (Warm-melt) o adhesivos de fusión en caliente (Hot-melt). Las temperaturas de aplicación se encuentran para masas fundidas en templado se encuentra por ejemplo en el intervalo de 40 a 80 °C, en masas fundidas en caliente en el intervalo de 85 a 200 °C.

50 A partir de estos procedimientos descritos para el pegado, sellado o recubrimiento - o a partir del uso de una de las composiciones descritas como adhesivo, sellador, masa de relleno, recubrimiento, revestimiento de suelo, pintura, barniz, imprimación o espuma de uno o dos componentes - se genera un artículo.

55 Este artículo es en particular una obra de construcción, en particular una obra de construcción de la construcción de edificios u obra civil, o un bien industrial o un bien de consumo, en particular una ventana, una máquina doméstica, o un medio de transporte, en particular un vehículo para agua o para tierra, preferentemente un automóvil, un bus, un camión, un tren o un barco, o una pieza montada de un medio de transporte, o un artículo de la industria de los muebles, textil o de embalajes.

60 Ejemplos

1. Descripción de los métodos de medición

65 La **viscosidad** se midió en un viscosímetro de cono-placa termostaticado Physica UM (diámetro de cono 20 mm, ángulo de cono 1°, distancia de vértice del cono-placa 0,05 mm, velocidad de cizalladura 10 a 1000 s⁻¹).

El **contenido en amina**, es decir el contenido total en grupos amino libres y grupos amino bloqueados (grupos

aldimino) en los compuestos producidos, se determinó por titulación (con HClO_4 0,1 N en ácido acético glacial, frente a violeta cristal) y está indicado siempre en mmol de N/g.

5 El valor de pK_a para el ácido conjugado de una base de Mannich se determinó por aproximación por medio del potencial de semineutralización durante la titulación potenciométrica de aproximadamente 1 mmol de base de Mannich en 50 ml de agua o, cuando no es posible, en 50 ml de agua/isopropanol 1/1, con HCl 0,1 N, convirtiéndose los valores medidos en agua/isopropanol por medio de sustancias de referencia en los valores esperados en agua pura.

10 **Espectros de infrarrojo** se midieron en un aparato de FT-IR 1600 de Perkin-Elmer, sustancias como piezas prensadas de KBr en haz directo, líquidos y aceites como películas no diluidas (en caso necesario aplicados mediante disolución de la sustancia en CH_2Cl_2 y evaporación del disolvente) en una unidad de medición de ATR horizontal con cristal de ZnSe; las bandas de absorción están indicadas en números de onda (cm^{-1}) (intervalo de medición: 4000-650 cm^{-1}); la adición sh indica una banda que aparece como hombro, la adición a indica una banda ancha.

20 **Espectros de RMN de ^1H** se midieron en un espectrómetro de tipo Bruker DPX-300 a 300,13 MHz; los desplazamientos químicos δ están indicados en ppm con respecto a tetrametilsilano (TMS), constantes de acoplamiento J están indicadas en Hz; no se diferenciaron los patrones de acoplamiento verdaderos y de pseudoacoplamiento.

2. Producción de aldehídos

2,2-Dimetil-3-(N-pirrolidino)-propanal

25 En un matraz redondo se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 51,0 g (0,72 mol) de pirrolidina y se disolvieron en 100 ml de etanol absoluto. Con agitación adecuada y enfriamiento con hielo se añadieron gota a gota desde un embudo de adición lentamente 40,6 g (0,40 mol) de ácido sulfúrico al 96%, prestándose atención a que la temperatura de la suspensión generada no aumente por encima de 50 °C. A esto se añadieron 23,8 g (0,79 mol) de paraformaldehído y 54,5 g (0,76 mol) de isobutiraldehído y la mezcla de reacción se agitó en el baño de aceite a 120 °C durante 2 horas bajo reflujo. La mezcla de reacción transparente se enfrió hasta temperatura ambiente, se recogió en 500 ml de solución de sulfito de sodio al 10% y se ajustó a básica con NaOH 10 N. La fase orgánica se separó en un embudo de separación y se reservó. La fase acuosa se extrajo dos veces con, en cada caso, 50 ml de acetato de etilo, los extractos se secaron con Na_2SO_4 anhidro y se concentraron. Las fases orgánicas se reunieron y se fraccionaron a vacío. Rendimiento: 79,2 g (71% d. t. (*d. t.=del teórico*)) como líquido de olor a amina, transparente, incoloro con un contenido en amina de 6,34 mmol N/g y una viscosidad de 3 mPa·s a 20 °C.

Producción alternativa:

40 En un matraz redondo se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 59,8 g (0,72 mol) de formaldehído acuoso al 36% y 53,8 g (0,75 mol) de isobutiraldehído. Con agitación adecuada y enfriamiento con hielo se añadieron gota a gota desde un embudo de adición lentamente 51,0 g (0,72 mol) de pirrolidina, prestándose atención a que la temperatura de la mezcla de reacción no subiera por encima de 20 °C. Después de tener lugar la adición se dejó agitar una hora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción incolora, turbia generada se agitó en el baño de aceite a 100 °C durante 18 horas bajo reflujo, se enfrió hasta temperatura ambiente y se separaron las fases en el embudo de separación. La fase orgánica se fraccionó a vacío sin tratamiento adicional. El producto se destiló a una temperatura de cabeza de 80 °C y una presión de 17 mbar. Rendimiento: 95,9 g (86% d. t.) de líquido claro, incoloro con un contenido en amina de 6,34 mmol N/g. $pK_a \approx 9,2$.

50 IR: 2962, 2928sh, 2873, 2782, 2692 (CHO), 1724 (C=O), 1460, 1400, 1362, 1351, 1327, 1293, 1238, 1202, 1141, 1114, 1059, 1036, 1002, 965, 916, 906, 874, 774. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 K): δ 9,56 (s, 1 H, CHO), 2,63 (s, 2 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2,49 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2^{\text{cicl.}}$), 1,71 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2^{\text{cicl.}}$), 1,08 (s, 6 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

2,2-Dimetil-3-(N-morfolino)-propanal

55 En un matraz redondo se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 83,1 g (1,00 mol) de formaldehído acuoso al 36% y 75,0 g (1,04 mol) de isobutiraldehído. Con agitación adecuada y enfriamiento con hielo se añadieron gota a gota desde un embudo de adición lentamente 87,1 g (1,00 mol) morfolina, prestándose atención a que la temperatura de la mezcla de reacción no subiera por encima de 20 °C. Después de tener lugar la adición se dejó agitar una hora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción incolora, clara generada se agitó en el baño de aceite a 100 °C durante 18 horas bajo reflujo, se enfrió hasta temperatura ambiente y se separaron las fases en el embudo de separación. La fase orgánica se fraccionó a vacío sin tratamiento adicional. El producto se destiló a una temperatura de cabeza de 97 °C y una presión de 14 mbar. Rendimiento: 145,5 g (85% d. t.) como líquido incoloro, transparente, casi inodoro con un contenido en amina de 5,72 mmol N/g y una viscosidad de 11 mPa·s a 20 °C. $pK_a \approx 6,3$.

65 IR: 2958, 2981, 2850, 2803, 2695 (CHO), 1979, 1722 (C=O), 1455, 1402, 1374, 1361, 1319, 1280, 1268, 1206, 1137, 1115, 1070, 1035, 1015, 951, 906, 864, 801, 774. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 K): δ 9,55 (s,

1 H, CHO), 3,63 (*d*, $J = 9,4$, 4 H, $\text{OCH}_2^{\text{cicl.}}$), 2,47 (*s*, 2 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2,44 (*m*, 4 H, $\text{NCH}_2^{\text{cicl.}}$), 1,08 (*s*, 6 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

2,2-Dimetil-3-(N-(2,6-dimetil)morfolino)-propanal

5 En las mismas condiciones que para la producción de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal se hicieron reaccionar 41,7 g (0,50 mol) de formaldehído acuoso al 36% con 37,9 g (0,53 mol) de isobutiraldehído y 57,6 g (0,50 mol) de 2,6-dimetilmorfolina (BASF; mezcla isomérica) y se trató. El producto se destiló a una temperatura de cabeza de 104 °C y una presión de 20 mbar. Rendimiento: 80,8 g (81% d. t.) como líquido incoloro, transparente, de olor débil a amina, que presentaba un contenido en amina de 4,99 mmol N/g. $pK_a \approx 5,9$. IR: 2970, 2933, 2868, 2799, 2771sh, 10
2727, 2700sh (CHO), 2627, 1724 (C=O), 1456, 1403, 1373, 1362sh, 1320, 1281, 1240, 1216sh, 1178, 1144, 1077, 1042, 1003, 967, 946, 916, 887sh, 879, 860, 837, 799, 773. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 K): δ 9,55 (*s*, 1 H, CHO), 3,59 (*ddq*, $J = 10,0 / 6,3 / 2,3$, 2 H, OCHCH_3), 2,57 (*qd*, $J = 10,5 / 2,1$, 2X1 H de $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{N}$), 2,44 (*s*, 2 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,86 (*dd*, $J = 11,4 / 10,0$, 2X1 H de $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{N}$), 1,11 (*d*, $J = 6,3$, 6 H, OCHCH_3), 1,06 (*s*, 6 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

2,2-Dimetil-3-(N-bencilmetilamino)-propanal

20 En las mismas condiciones que para la producción de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal se hicieron reaccionar 39,2 g (0,47 mol) de formaldehído acuoso al 36% con 35,6 g (0,49 mol) de isobutiraldehído y 57,0 g (0,47 mol) de N-bencilmetilamina y se trató. El producto se destiló a una temperatura de cabeza de 74 °C y una presión de $4 \cdot 10^{-2}$ mbar. Rendimiento: 80,6 g (83% d. t.) como líquido incoloro, transparente y casi inodoro, que presentaba un contenido en amina de 4,83 mmol N/g. $pK_a \approx 7,2$. IR: 3084, 3060, 3026, 2962, 2929, 2869, 2823sh, 2806, 2699 (CHO), 1948, 1869, 1722 (C=O), 1602, 1584, 1540, 1494, 1460, 1452, 1398, 1385, 1362, 1320, 1252, 1234, 1207, 1164, 1118, 1093, 1074, 1056, 1027, 1003, 965, 906, 25
877, 826, 772, 730, 697, 668. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 K): δ 9,52 (*s*, 1 H, CHO), 7,33-7,20 (*m*, 5 H, Ph-H), 3,51 (*s*, 2 H, Ph- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2,59 (*s*, 2 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2,16 (*s*, 3 H, NCH_3), 1,07 (*s*, 6 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

2,2-Dimetil-3-(N-bencilisopropilamino)-propanal

30 En las mismas condiciones que para la producción de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal se hicieron reaccionar 28,0 g (0,34 mol) de formaldehído acuoso al 36% con 25,4 g (0,35 mol) de isobutiraldehído y 50,0 g (0,34 mol) de N-bencilisopropilamina y se trató. El producto se destiló a una temperatura de cabeza de 100 °C y una presión de $4 \cdot 10^{-2}$ mbar. Rendimiento: 48,6 g (62% d. t.) como líquido de color amarillo pálido, transparente y casi inodoro, que presentaba un contenido en amina de 4,28 mmol N/g. $pK_a \approx 6,6$. IR: 3084, 3060, 3026, 2962, 2929, 2869, 2823sh, 2806, 2699 (CHO), 1948, 1869, 1722 (C=O), 1602, 1584, 1540, 1494, 1460, 1452, 1398, 1385, 1362, 1320, 1252, 1234, 1207, 1164, 1118, 1093, 1074, 1056, 1027, 1003, 965, 906, 35
877, 826, 772, 730, 697, 668. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 K): δ 9,39 (*s*, 1 H, CHO), 7,32-7,17 (*m*, 5 H, Ph-H), 3,53 (*s*, 2 H, Ph- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2,73 (*sept.*, $J = 6,6$, 1 H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 2,59 (*s*, 2 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,00 (*s*, 6 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2,73 (*d*, $J = 6,6$, 6 H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$).

2,2-Dimetil-3-(N-ciclohexilmetilamino)-propanal

45 En las mismas condiciones que para la producción de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal se hicieron reaccionar 36,8g (0,44 mol) de formaldehído acuoso al 36% con 33,4 g (0,46 mol) de isobutiraldehído y 50,0 g (0,44 mol) de N-ciclohexilmetilamina y se trató. El producto se destiló a una temperatura de cabeza de 69 °C y una presión de $4 \cdot 10^{-2}$ mbar. Rendimiento: 65,8 g (76% d. t.) como líquido incoloro, transparente y de olor a amina, que presentaba un contenido en amina de 4,94 mmol N/g. $pK_a \approx 8,4$. IR: 2925, 2851, 2796, 2685 (CHO), 1723 (C=O), 1464, 1450, 1422, 1396, 1376, 1381, 1344, 1319sh, 1262, 1200, 1177, 1143, 1110, 1072, 1057sh, 1045, 1025, 1004, 987, 960, 916, 890, 878, 859, 836, 784, 772. 50
RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 K): δ 9,55 (*s*, 1 H, CHO), 2,55 (*s*, 2 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2,22 (*m*, 1 H, $\text{NCH}^{\text{cicl.}}$), 2,20 (*s*, 3 H, NCH_3), 1,74 (*m*, 4 Cy-H), 1,60 (*m*, 1 Cy-H), 1,28-1,08 (*m*, 5 Cy-H), 1,06 (*s*, 6 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

Yoduro de N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metil-pirrolidinio

55 Bajo atmósfera de nitrógeno se pesaron 1,18 g (7,5 mmol) de 2,2-dimetil-3-(N-pirrolidino)-propanal y 1,06 g (7,5 mmol) de yoduro de metilo en un frasco de píldoras, este se cerró y se giró adecuadamente. La mezcla se volvió turbia de inmediato; después de algunos minutos comenzó a acumularse en el fondo del frasco un precipitado blanco. El frasco de píldoras se dejó reposar a temperatura ambiente. Después de 90 minutos había cristalizado como blanco nieve todo el contenido. IR (Pieza prensada de KBr): 3042, 3002, 2982, 2958, 2890, 2874, 2838, 2734, 1754, 1720 (C=O), 1682, 1478, 1466, 1450, 1436, 1424, 1400, 1382, 1364, 1344, 1310, 1276, 1234, 1182, 1166, 1150, 1108, 1058, 1032, 1000, 974, 944, 916, 878, 820, 768, 732. RMN de ^1H (D_2O , 300 K): δ 9,65 (*s*, 1 H, CHO), 3,81 (*s*, 2 H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3,69 y 3,53 (2X*m*, 2X2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2^{\text{cicl.}}$), 2,93 (*s*, 3 H, NCH_3), 2,22 (*m*, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2^{\text{cicl.}}$), 1,34 (*s*, 6 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$). 60
65

Yoduro de N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metil-morfolinio

Bajo atmósfera de nitrógeno se pesaron 1,03 g (5,9 mmol) de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal y 0,83 g (5,9 mmol) de yoduro de metilo en un frasco de píldoras, este se cerró y se giró adecuadamente. La mezcla se volvió turbia en el plazo de 10 segundos; después de algunos minutos comenzó a acumularse en el fondo del frasco un precipitado blanco. El frasco de píldoras se dejó reposar durante una hora a temperatura ambiente y entonces se calentó hasta 60 °C. Después de 2 horas había cristalizado como blanco nieve todo el contenido. IR (pieza prensada de KBr): 3018, 2976, 2958, 2872, 2812, 2724, 1768sh, 1722 (C=O), 1685, 1476, 1462, 1420, 1400, 1384, 1370, 1312, 1280, 1248, 1220, 1176, 1144, 1120, 1082, 1066, 1039, 1016, 988, 952, 914, 900, 884, 868, 812, 772. RMN de ¹H (D₂O, 300 K): δ 9,64 (s, 1 H, CHO), 4,06 (m, 4 H, OCH₂^{cicl.}), 3,87 (s, 2 H, NCH₂C(CH₃)₂), 3,72 (m, 4 H, NCH₂^{cicl.}), 3,21 (s, 3 H, NCH₃), 1,37 (s, 6 H, CH₂C(CH₃)₂).

3. Producción de aldiminas**15 Ejemplo 1: Aldimina A-1**

En un matraz redondo se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 23,3 g de 1,6-hexametilendiamina (70% en agua; contenido en amina 12,16 mmol N/g). Con agitación vigorosa se añadieron gota a gota desde un embudo de adición 47,0 g de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal. Después se retiraron los constituyentes volátiles a vacío (10 mbar, 80 °C). Rendimiento: 57,2 g de un aceite incoloro, transparente con un contenido en amina de 10,10 mmol N/g y una viscosidad de 45 mPa·s a 20 °C.

IR: 2961, 2926, 2872, 2858, 2804sh, 2779, 1665 (C=N), 1459, 1446sh, 1392, 1360, 1338, 1292, 1239, 1199, 1191, 1139, 1116, 1060, 1032, 1001, 964, 937, 905, 875, 727.

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,55 (t, J = 1,2, 2H, CH=N), 3,34 (tXd, J = 1,2 / 7,1, 4H, CH=N-CH₂), 2,49 (m, 12H, ^{cicl.}CH₂CH₂NCH₂C(CH₃)₂), 1,71 (m, 8H, ^{cicl.}CH₂CH₂NCH₂C(CH₃)₂), 1,56 (m, 4H, CH=N-CH₂CH₂), 1,29 (m, 4H, CH=NCH₂CH₂CH₂), 1,07 (s, 12 H, CH₂C(CH₃)₂).

Ejemplo 2: Aldimina A-2

En las mismas condiciones que se describieron en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 31,8 g de 1,6-hexametilendiamina (70% en agua; contenido en amina 12,16 mmol N/g) con 71,0 g de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal. Rendimiento: 86,3 g de un aceite incoloro, transparente con un contenido en amina de 9,19 mmol N/g y una viscosidad de 145 mPa·s a 20 °C. IR: 2954, 2926, 2849, 2805, 2762sh, 2687, 1980, 1665 (C=N), 1454, 1395, 1375, 1358, 1332, 1317, 1282, 1267, 1204, 1135, 1117, 1070, 1036, 1012, 944, 933, 882, 864, 802, 776sh, 728.

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,53 (t, J = 1,2, 2 H, CH=N), 3,64 (d, J = 9,3, 8 H, OCH₂^{cicl.}), 3,34 (m, 4 H, CH=N-CH₂), 2,46 (m, 8 H, NCH₂^{cicl.}), 2,34 (s, 4 H, NCH₂C(CH₃)₂), 1,57 (m, 4 H, CH=N-CH₂CH₂), 1,28 (m, 4 H, CH=N-CH₂CH₂CH₂), 1,06 (s, 12 H, CH₂C(CH₃)₂).

Ejemplo 3: Aldimina A-3

En las mismas condiciones que se describieron en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 13,4 g de polieterdiamina (polioxiopropileno-diamina con un peso molecular medio de aproximadamente 240 g/mol; Jeffamine® D-230, Huntsman; contenido en amina 8,29 mmol N/g) con 20,0 g de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal. Rendimiento: 31,4 g de un aceite incoloro, transparente con un contenido en amina de 7,14 mmol N/g y una viscosidad de 170 mPa·s a 20 °C.

IR: 2961, 2926, 2887, 2850, 2803, 2763sh, 2690, 1980, 1663 (C=N), 1454, 1373, 1316, 1282, 1268, 1204, 1135sh, 1114, 1070, 1036, 1012, 1001sh, 946sh, 929, 897, 882, 864, 802, 775, 665.

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,57 (s, 2 H, CH=N), 3,64 (m, 8 H, OCH₂^{cicl.}), 3,6-3,1 (m, aproximadamente 12 H, OCH₂CH(CH₃)), 2,46 (m, 8 H, NCH₂^{cicl.}), 2,34 (s, 4 H, NCH₂C(CH₃)₂), 1,18-0,97 (m, aproximadamente 24 H, OCH₂CH(CH₃) y CH₂C(CH₃)₂).

Ejemplo 4: Aldimina A-4

En las mismas condiciones que se describieron en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 14,55 g de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPDA; Vestamin® IPD, Degussa; contenido en amina 11,67 mmol N/g) con 30,00 g de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal. Rendimiento: 40,9 g de un aceite incoloro, transparente con un contenido en amina de 8,29 mmol N/g y una viscosidad de 6,8 Pa·s a 20 °C.

IR: 2952, 2914, 2908, 2894, 2849, 2805, 2764sh, 1980, 1663 (C=N), 1454, 1396sh, 1377, 1361, 1352sh, 1332, 1317, 1282, 1267, 1204, 1136, 1116, 1070, 1051, 1036, 1012, 968, 928, 881, 864, 802.

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,61 y 7,60 (2Xs, relación aproximadamente 3/1, 1 H, CH=N [isómeros]), 7,49 (2Xs, relación aproximadamente 3/1, 1 H, CH=N [isómeros]), 3,64 (m, 8 H, OCH₂^{cicl.}), 3,30 (m, 1 H, CH=N-CH^{cicl.}), 3,12 y 3,01 (2Xd, J = 11,1, 2 H, CH=NCH₂C^{cicl.}), 2,47 (m, 8 H, NCH₂^{cicl.}), 2,34 (s, 4 H, NCH₂C(CH₃)₂), 1,53-0,85 (m, 27 H, CH₂^{cicl.} y CH₃).

Ejemplo 5: Aldimina A-5

En las mismas condiciones que se describieron en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 6,25 g de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPDA; Vestamin® IPD, Degussa; contenido en amina 11,67

5 mmol N/g) con 15,00 g de 2,2-dimetil-3-(N-(2,6-dimetil)morfolino)-propanal. Rendimiento: 19,7 g de un aceite incoloro, transparente con un contenido en amina de 7,33 mmol N/g y una viscosidad de 10,5 Pa·s a 20 °C.
 IR: 2968, 2952, 2930, 2907, 2862, 2808, 2769sh, 2731, 2624, 1727, 1664 (C=N), 1456, 1396sh, 1374, 1363, 1320, 1280, 1248, 1230, 1216, 1178, 1144, 1082, 1040, 1000, 968, 939, 916, 878, 864, 838, 803, 774.
 RMN de ¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,61 y 7,48 (2Xm, 2X1 H, CH=N), 3,62 (m, 4 H, OCHCH₃), 3,31 (s, aproximadamente 0,5 H, CH=NCH₂C^{cicl.}[isómero]), 3,28 (m, 1 H, CH=N-CH^{cicl.}), 3,11 y 3,01 (2Xd, J = 11,1, aproximadamente 1,5 H, CH=N-CH₂C^{cicl.}[isómero]), 2,62 (d, J = 10,0, 4 H de NCH₂C^{cicl.}), 2,32 y 2,31 (2Xs, 4 H, NCH₂C(CH₃)₂), 1,89 y 1,81 (2Xd, J = 10,0, 4 H de NCH₂C^{cicl.}), 1,6-0,8 (m, 39 H, CH₂^{cicl.} y todos CH₃).

Ejemplo 6: Aldimina A-6

En las mismas condiciones que se describieron en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 6,07 g de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPDA; Vestamin® IPD, Degussa; contenido en amina 11,67

15 mmol N/g) con 15,00 g de 2,2-dimetil-3-(N-bencilmetilamino)-propanal. Rendimiento: 19,7 g de un aceite incoloro, transparente con un contenido en amina de 7,24 mmol N/g y una viscosidad de 2,8 Pa·s a 20 °C.
 IR: 3084, 3060, 3026, 2948, 2916, 2864, 2838, 2806, 2782, 2708, 1944, 1871, 1807, 1726, 1664 (C=N), 1602, 1585, 1541, 1494, 1452, 1418, 1386, 1377, 1362, 1322, 1260, 1249sh, 1203sh, 1188, 1168, 1120, 1074, 1036, 1026, 1000, 974, 939sh, 904, 890, 858, 824, 736, 696, 670.
 RMN de ¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,63 y 7,50 (2Xs, relación aproximadamente 3/1, 1 H, CH=N [isómeros]), 7,49 (m, 1 H, CH=N), 7,34-7,18 (m, 10 Ph-H), 3,52 y 3,51 (2Xs, 2X2 H, PhCH₂N), 3,30 (s, aproximadamente 0,5 H, CH=N-CH₂C^{cicl.}[isómero]), 3,27 (m, 1 H, CH=NCH^{cicl.}), 3,10 y 2,99 (2Xd, J = 11,1, aproximadamente 1,5 H, CH=N-CH₂C^{cicl.}[isómero]), 2,47 y 2,46 (2Xs, 2X2 H, NCH₂C(CH₃)₂), 2,17 y 2,16 (2Xs, 2X2 H, NCH₃), 1,6-0,8 (m, 27 H, CH₂^{cicl.} y todos C-CH₃).

Ejemplo 7: Aldimina A-7

En las mismas condiciones que se describieron en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 5,34 g de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPDA; Vestamin® IPD, Degussa; contenido en amina 11,67

30 mmol N/g) con 15,00 g de 2,2-dimetil-3-(N-bencilisopropilamino)-propanal. Rendimiento: 19,2 g de una miel transparente, de color amarillo pálido con un contenido en amina de 6,56 mmol N/g y una viscosidad de 150 Pa·s a 20 °C.
 IR: 3082, 3060, 3024, 2958, 2922, 2864, 2816, 2710, 1944, 1872, 1805, 1662 (C=N), 1602, 1585, 1494, 1460, 1452sh, 1386, 1362, 1320, 1299, 1240, 1205sh, 1164, 1116, 1092, 1074, 1054, 1026, 998, 966, 940, 890, 845, 826, 774, 728, 696.
 RMN de ¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,56 y 7,53 (2Xs, relación aproximadamente 3/1, 1 H, CH=N [isómeros]), 7,41 (m, 1 H, CH=N), 7,34-7,14 (m, 10 Ph-H), 3,59 y 3,57 (2Xs, 2X2 H, PhCH₂N), 3,18 (m, 1 H, CH=N-CH^{cicl.}), 2,98 y 2,89 (2Xd, J = 11,0, 2 H, CH=N-CH₂C^{cicl.}), 2,77 (m, 2 H, NCH(CH₃)₂), 2,44 (s, 4 H, NCH₂C(CH₃)₂), 1,6-0,8 (m, 39 H, CH₂^{cicl.} y todos CH₃).

Ejemplo 8: Aldimina A-8

En las mismas condiciones que se describieron en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 6,31 g de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPDA; Vestamin® IPD, Degussa; contenido en amina 11,67

45 mmol N/g) con 15,00 g de 2,2-dimetil-3-(N-ciclohexilmetilamino)-propanal. Rendimiento: 19,6 g de una miel transparente, incolora con un contenido en amina de 7,38 mmol N/g y una viscosidad de 28 Pa·s a 20 °C.
 IR: 2924, 2850, 2807, 1726, 1664 (C=N), 1462sh, 1450, 1378, 1362, 1345sh, 1315sh, 1260, 1200, 1176, 1140, 1116, 1103sh, 1071sh, 1044, 1026, 1001sh, 986, 971sh, 940sh, 917, 890, 860, 836, 785.
 RMN de ¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,64 y 7,62 (2Xs, relación aproximadamente 3/1, 1 H, CH=N [isómeros]), 7,50 (m, 1 H, CH=N), 3,33 (s, aproximadamente 0,5 H, CH=N-CH₂C^{cicl.}[isómero]), 3,28 (m, 1 H, CH=N-CH^{cicl.}), 3,13 y 3,01 (2Xd, J = 11,1, aproximadamente 1,5 H, CH=NCH₂C^{cicl.}[isómero]), 2,40 (s, 4 H, NCH₂C(CH₃)₂), 2,23 (m, 8 H, N(CH₃)CH^{cicl.}), 1,74 (m, 8 Cy-H), 1,59 (m, 2 Cy-H), 1,4-0,9 (m, 37 H, Cy-H y todos C-CH₃).

Ejemplo 9: Aldimina A-9

En las mismas condiciones que se describieron en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 9,05 g de 2-(2-aminoetoxi)-

60 etanol (DGA; Diglycolaminas® Agent, Huntsman; contenido en amina 9,39 mmol N/g) con 15,00 g de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal. Rendimiento: 22,5 g de un aceite incoloro, transparente con un contenido en amina de 7,61 mmol N/g y una viscosidad de 130 mPa·s a 20 °C. IR: 3415a (OH), 2953, 2919, 2887, 2850, 2805, 1665 (C=N), 1454, 1397, 1376, 1358, 1335, 1318, 1282, 1268, 1228a, 1206, 1115, 1068, 1036, 1012, 949, 927, 883, 863, 802.
 RMN de ¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,63 (t, J = 1,3, 1 H, CH=N), 3,75-3,55 (m, 12 H, OCH₂^{cicl.} y HOCH₂CH₂OCH₂CH₂N=CH), 2,47 (m, 4 H, NCH₂C^{cicl.}), 2,43 (s, 1 H, OH), 2,36 (s, 2 H, NCH₂C(CH₃)₂), 1,07 (s, 6 H, CH₂C(CH₃)₂).

Ejemplo 10: Aldimina A-10

En las mismas condiciones que se describieron en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 17,38 g de N-ciclohexil-1,3-propanodiamina (BASF; contenido en amina 12,84 mmol N/g) con 20,00 g de 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)-propanal. Rendimiento: 35,3 g de un aceite incoloro, transparente con un contenido en amina de 9,56 mmol N/g y una viscosidad de 52 mPa·s a 20 °C.

IR: 3304a (NH), 2952sh, 2924, 2849, 2808, 2687, 1726, 1664 (C=N), 1450, 1396, 1376sh, 1360, 1349sh, 1332, 1317, 1282, 1267, 1204, 1134, 1116, 1070, 1036, 1012, 932a, 886, 864, 846, 802, 735a.

Ejemplo 11: Aldimina A-11

En un matraz en forma de pera se disolvieron 2,15 g (7,1 mmol) de yoduro de N-(2,2-dimetil-3-oxopropil)-N-metil-pirrolidinio bajo atmósfera de nitrógeno en aproximadamente 2 ml de agua y la solución se mezcló con agitación con 0,58 g (3,5 mmol) de 1,6-hexametilendiamina (70% en agua; contenido en amina 12,16 mmol N/g). A continuación se calentó la solución transparente, incolora generada en el baño de aceite y se retiraron los constituyentes volátiles a vacío (10 mbar, 80 °C). Se obtuvo un producto vidrioso, transparente, de color amarillo pálido.

Producción Alternativa:

Bajo atmósfera de nitrógeno se pesaron 1,00 g de aldimina **A-1** y con 0,73 g (5,1 mmol) de yoduro de metilo en un frasco de píldoras, este se cerró y se giró adecuadamente. La mezcla se volvió débilmente turbia de inmediato; después de algunos minutos comenzó a acumularse en el fondo del frasco un precipitado en forma de un aceite de color amarillo pálido. El frasco de píldoras se dejó reposar durante una hora a temperatura ambiente y entonces se calentó hasta 60 °C. Después de 2 horas se solidificó todo el contenido dando un aceite vidrioso, de color amarillo claro.

IR: 2962, 2928, 2852, 2834sh, 2780sh, 1724 (C=O), 1664 (C=N), 1460, 1386, 1366, 1342, 1306, 1262, 1222, 1168, 1142, 1114, 1098, 1042, 1002, 970, 942, 928, 904, 890, 824, 789, 730.

RMN de ¹H (D₂O, 300 K): δ 7,88 (s, 2 H, CH=N), 3,68 y 3,51 (2Xm, 8 H y 4 H, ^{cicl}-CH₂CH₂N(CH₃)CH₂C(CH₃)₂), 3,48 (t, J = 7,0, 4 H, CH=N-CH₂), 2,97 (s, 6 H, NCH₃), 2,20 (m a, 8 H, ^{cicl}-CH₂CH₂N), 1,59 (m, 4 H, CH=N-CH₂CH₂), 1,31 (m, 16 H, CH=N-CH₂CH₂CH₂ y CH₂C(CH₃)₂).

Ejemplo comparativo 12: Aldimina A-12

En un matraz redondo se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 50,9 g (0,18 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxi-propanal destilado. Con agitación vigorosa se añadieron lentamente desde un embudo de adición calentado 10,0 g (0,17 mol N) de 1,6-hexametilendiamina (BASF; contenido en amina 17,04 mmol N/g), calentándose la mezcla y volviéndose cada vez más turbia. Después se retiraron los constituyentes volátiles a vacío (10 mbar, 80 °C). Rendimiento: 57,7 g de un aceite transparente, de color amarillo pálido con un contenido en amina de 2,94 mmol N/g.

Ejemplo comparativo 13: Aldimina A-13

En las mismas condiciones que se describieron en el Ejemplo 12 se hicieron reaccionar 74,3 g (0,26 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxi-propanal destilado con 30,0 g (0,25 mol N) polieterdiamina (polioxipropileno-diamina con un peso molecular medio de aproximadamente 240 g/mol; Jeffamine® D-230, Huntsman; contenido en amina 8,29 mmol N/g). Rendimiento: 99,5 g de un aceite transparente, de color amarillo pálido con un contenido en amina de 2,50 mmol N/g.

Ejemplo comparativo 14: Aldimina A-14

En las mismas condiciones que se describieron en el Ejemplo 12 se hicieron reaccionar 55,0 g (0,19 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxi-propanal destilado con 15,6 g (0,18 mol N) de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPDA; Vestamin® IPD, Degussa; contenido en amina 11,67 mmol N/g). Rendimiento: 67,1 g de un aceite incoloro, transparente con un contenido en amina de 2,73 mmol N/g.

4. Producción de un compuesto AV1**Ejemplo 15: Aldimina A-15**

En una primera etapa se hicieron reaccionar 590 g de poliol Acclaim® 4200 N (poli(óxido de propileno)-diol, índice de OH 28,5 mg de KOH/g; Bayer), 1180 g de poliol Caradol® MD34-02 (poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)-triol, índice de OH 35,0 mg de KOH/g; Shell) y 230 g de isoforondiisocianato (IPDI; Vestanat® IPDI, Degussa) según un procedimiento conocido a 80 °C para dar un polímero de poliuretano terminado en NCO con un contenido determinado por titulación en grupos isocianato libres del 2,1 % en peso y una viscosidad a 20 °C de 22 Pa·s.

A 10,00 g de este polímero de poliuretano (5,0 mEquiv. De NCO) se añadieron a temperatura ambiente 1,31 g (5,0 mmol) de aldimina **A-9** del Ejemplo 9, la mezcla se mezcló íntimamente por medio de una mezcladora centrífuga (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) y entonces se calentó hasta 60 °C. Después de 24 horas ya no podía detectarse la banda de NCO en el espectro de FT-IR (a 2265 cm⁻¹). Se obtuvo un líquido transparente, homogéneo e inodoro con un contenido en amina de 0,44 mmol N/g y una viscosidad a 20 °C de 110 Pa·s. IR: 3340a (NH), 2967, 2929, 2893sh, 2864, 1720 (C=O), 1666 (C=N), 1529, 1454,1372,1344,1299,1282,1239, 1094, 1013, 925, 908sh, 865, 835, 775, 660.

5. Producción de composiciones endurecibles

Ejemplos 16 a 20 y Ejemplo comparativo 21:

En un vaso de polipropileno con cierre roscado se mezclaron el polímero de poliuretano 1, cuya producción se describe a continuación, se mezcló por medio de una mezcladora centrífuga (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 1 min. a 2500 rpm) con una aldimina así como con catalizadores para dar una masa homogénea, la masa así obtenida se cargó de inmediato en un tubo de aluminio lacado en el interior y este se cerró de manera estanca al aire. Las aldiminas empleadas y los tipos de catalizador para cada uno de los Ejemplos se exponen en la Tabla 1 en partes en peso.

El polímero de poliuretano 1 se produjo tal como sigue: 590 g de polioli Acclaim® 4200 N (poli(óxido de propileno)-diol, índice de OH 28,5 mg de KOH/g; Bayer), 1180 g de polioli Caradol® MD34-02 (poli(óxido de propileno)poli(óxido de etileno)-triol, índice de OH 35,0 mg de KOH/g; Shell) y 230 g de isoforondiisocianato (IPDI; Vestanat® IPDI, Degussa) se hicieron reaccionar según un procedimiento conocido a 80 °C para dar un polímero de poliuretano terminado en NCO con un contenido determinado por titulación en grupos isocianato libres del 2,1 % en peso y una viscosidad a 20 °C de 22 Pa·s.

La relación entre los grupos isocianato y los grupos amino bloqueados, para todos los Ejemplos, asciende a 1,0 / 0,7.

Tabla 1: Composición de los Ejemplos 16 a 20 y del Ejemplo comparativo 21.

Ejemplo	16	17	18	19	20	21 (Comp.)
polímero de poliuretano 1	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
aldimina	A-4 , 4,21	A-5 , 4,79	A-6 , 4,89	A-7 , 5,40	A-8 , 4,74	-
catalizador ácido ^a	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	-
catalizador de estaño ^b	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

^a ácido salicílico. ^b 5 % en peso de dilaurato de dibutilestaño en ftalato de diisodocilo.

Las composiciones así obtenidas se examinaron en cuanto a la estabilidad en almacenamiento, tiempo de formación de piel así como en cuanto a propiedades mecánicas después del endurecimiento.

La **estabilidad en almacenamiento** se determinó a través de la variación de la viscosidad durante el almacenamiento en el calor. Para ello se almacenó la composición en el tubo cerrado en el horno a 60 °C y se midió la viscosidad a 20 °C una primera vez después de 4 horas y una segunda vez después de 7 días de duración de almacenamiento. La estabilidad en almacenamiento resulta del aumento porcentual del segundo valor de viscosidad frente al primero.

Para la medición del **tiempo de formación de piel** (tiempo hasta la ausencia de pegajosidad, "tack-free time") se aplicó una pequeña parte de la composición almacenada durante 4 horas a 60 °C en un grosor de capa de aproximadamente 2 mm sobre caja de cartón y en atmósfera normal (23±1 °C, 50±5% de humedad relativa del aire) se determinó el tiempo que duró hasta que, al tocar ligeramente la superficie de la composición por medio de una pipeta de LDPE ya no quedaba ningún residuo sobre la pipeta.

Para la determinación de las **propiedades mecánicas**, con la parte superior de la composición se produjeron películas de aproximadamente 3 mm de grosor, colándose la composición en un molde de PTFE plano y se endureció durante 7 días en la atmósfera normal. Se obtuvieron películas de poliuretano transparentes, no pegajosas y elásticas, que estaban por completo libres de burbujas. De las películas se estamparon pesas con una longitud de 75 mm, a una longitud de puente de 30 mm y una anchura de puente de 4 mm, y estas se examinaron de acuerdo con la norma DIN EN 53504 en cuanto a la **resistencia a la tracción**, **alargamiento de rotura** y **módulo E** (con un 0,5-5% de alargamiento) (velocidad de tracción: 200 mm/min).

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

Tabla 2: Propiedades de los Ejemplos 16 a 20 y del Ejemplo comparativo 21.

Ejemplo	16	17	18	19	20	21 (Comp.)
viscosidad tras 4 h (Pa·s)	21,8	21,0	21,5	23,1	24,5	19,0
viscosidad tras 7 d (Pa·s)	23,6	21,7	21,7	23,8	26,5	19,9
aumento de viscosidad (%) ^a	8	3	1	3	8	5
tiempo de formación de piel (min)	60	65	70	75	60	>480
resistencia a la tracción (MPa)	4,1	3,9	3,4	3,6	3,6	n.d. ^b
alargamiento de rotura (%)	520	500	510	530	590	n.d. ^b
módulo E (MPa)	1,7	1,3	1,3	1,4	1,2	n.d. ^b

^a = ((viscosidad tras 7 d / viscosidad tras 4 h) - 1) 3100%. ^b no determinado.

Ejemplos 22 a 27:**5 Selladores de 1C elásticos** (por ejemplo para juntas de dilatación)

Para cada Ejemplo se procesaron los constituyentes respectivos de acuerdo con la Tabla 3 en las partes en peso indicadas sin secado previo en una mezcladora de vacío con exclusión de humedad para dar una pasta homogénea, sin grumos, esta se cargó de inmediato en un cartucho de aluminio lacado en el interior y el cartucho se cerró de manera estanca al aire.

El polímero de poliuretano 1 se produjo tal como se describe en el Ejemplo 16.

El espesante de urea se produjo tal como sigue:

15 en una mezcladora de vacío se dispusieron 3000 g de ftalato de diisodécilo (DIDP; Palatino® Z, BASF) y 480 g de 4,4'-metilendifenildisocianato (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) y se calentó ligeramente. Entonces se añadieron gota a gota lentamente con agitación fuerte 270 g de monobutilamina. La pasta generada se agitó adicionalmente a vacío y enfriamiento durante una hora.

20 La relación entre los grupos isocianato y la suma de los grupos amino bloqueados (contándose doble los grupos oxazolidino) asciende, para todos los Ejemplos, a 1,0 / 0,67.

Tabla 3: Composición de los selladores de PUR de 1C elásticos.

Ejemplo	22	23	24 (Comp.)	25 (Comp.)	26 (Comp.)	27 (Comp.)
polímero de poliuretano 1	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0
aldimina	A-3 , 2,25	A-4 , 1,93	A-13 , 3,22	A-14 , 2,95	-	-
oxazolidina ^a	-	-	-	-	0,99	-
plastificante ^b	2,15	2,47	1,18	1,45	3,41	4,7
creta	38,0	38,0	38,0	38,0	38,0	38,0
espesante ^c	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
dióxido de titanio	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
epoxisilano ^d	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
catalizador ácido ^e	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	-
catalizador de estaño ^f	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6

^a agente endurecedor OZ, Bayer; contenido en amina = 4,05 mmol/g. ^b ftalato de diisodécilo (DIDP; Palatino® Z, BASF). ^c espesante de urea. ^d 3-glicidoxipropiltrióxosilano (Dynasilan® GLYEO, Degussa). ^e ácido salicílico (5 % en peso en adipato de dioctilo). ^f dilaurato de dibutilestaño (5 % en peso en ftalato de diisodécilo).

25 Los selladores así obtenidos se examinaron en cuanto al tiempo de formación de piel, velocidad de endurecimiento, pegajosidad, tinción y propiedades mecánicas después del endurecimiento.

El tiempo de formación de piel se determinó tal como se describe en el Ejemplo 16.

30 La velocidad de endurecimiento se determinó, aplicándose el sellador por medio de pistola de cartucho a través de una punta redonda (apertura 10 mm) como cono horizontal, suspendido libremente con una longitud de aproximadamente 50 mm y un grosor en el centro de 30 mm sobre un trozo de caja de cartón fijado a la pared, se dejó durante 7 días en atmósfera normal, entonces se cortó verticalmente en el centro y se midió el grosor de la capa endurecida con un metro.

35 La pegajosidad se estableció mediante presión del pulgar sobre probetas Shore A almacenadas durante uno o 3 días con el dedo y se valoró después cualitativamente durante cuánto tiempo la probeta al levantar la mano permanecía pegada en el pulgar (alto/medio/bajo/nula).

40 La tinción se valoró por medio del tamaño (grande/medio/pequeño/nulo) del anillo de grasa, que se había formado

una semana después de la aplicación de una probeta Shore A sobre una hoja de papel, sobre la que se había aplicado la probeta recientemente.

- 5 Para la determinación de **propiedades mecánicas** después del endurecimiento se midieron la dureza Shore A, la resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y la tensión de alargamiento al 100%. La **dureza Shore A** se determinó según la norma DIN 53505 en probetas endurecidas durante 14 días en atmósfera normal. Para examinar las otras propiedades mecánicas, se prensó el sellador durante 2 horas después de la producción por medio de una prensa para dar una película de aproximadamente 2 mm de grosor, la película se curó durante 14 días en atmósfera normal y se examinó según la norma DIN EN 53504 en cuanto a la **resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y tensión de alargamiento al 100%** (velocidad de tracción: 200 mm/min).

Los resultados de los ensayos se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4: Propiedades de los selladores de PUR de 1C elásticos.

Ejemplo	22	23	24 (Comp.)	25 (Comp.)	26 (Comp.)	27 (Comp.)
tiempo de formación de piel (min.)	50	90	165	245	90	>480
endurecimiento completo (mm)	10	8	6	6	15	8*
pegajosidad tras 1 día	media	nula	alta	baja	alta	alta
pegajosidad tras 3 días	media	nula	alta	nula	media	alta
tinción	nula	nula	media	media	media	grande
dureza Shore A	28	36	21	31	35	27
resistencia a la tracción (MPa)	2,7	3,0	2,5	2,6	1,4	1,9
alargamiento de rotura (%)	1000	930	1040	1000	530	1000
tensión de alargamiento con un alargamiento del 100% (MPa)	0,5	0,6	0,4	0,4	0,6	0,4
* clara formación de burbujas.						

- 15 **Ejemplo 28 y Ejemplos comparativos 29 a 31:**

Adhesivos de 1C elásticos (por ejemplo para construcción, montaje)

- 20 Para cada Ejemplo se procesaron los constituyentes respectivos de acuerdo con la Tabla 5 en las partes en peso indicadas sin secado previo en una mezcladora de vacío con exclusión de humedad para dar una pasta homogénea, sin grumos, esta se cargó de inmediato en un cartucho de aluminio lacado en el interior y el cartucho de cerró de manera estanca al aire.

- 25 El polímero de poliuretano 1 o el espesante de urea se produjeron tal como se describió en el Ejemplo 16 o en el Ejemplo 22.

La relación entre los grupos isocianato y la suma de los grupos amino bloqueados (contando doble los grupos oxazolidino) para todos los Ejemplos asciende a 1,0 / 0,52.

30 Tabla 5: Composición de los adhesivos de PUR de 1C elásticos.

Ejemplo	28	29 (Comp.)	30 (Comp.)	31 (Comp.)
polímero de poliuretano 1	35,0	35,0	35,0	35,0
aldimina	A-4, 2,73	A-14, 4,17	-	-
oxazolidina ^a	-	-	1,40	-
reticulante ^b	0,8	0,8	0,8	0,8
creta	27,0	27,0	27,0	27,0
espesante ^c	28,27	26,83	29,60	31,50
dióxido de titanio	4,5	4,5	4,5	4,5
epoxisilano ^d	0,2	0,2	0,2	0,2
catalizador ácido ^e	1,0	1,0	1,0	-
catalizador de estaño ^f	0,5	0,5	0,5	1,0
^a agente endurecedor OZ, Bayer; contenido en amina = 4,05 mmol/g. ^b trimerizado de HDI (Desmodur® N-3600, Bayer), contenido en NCO = 23,0 % en peso. ^c espesante de urea. ^d 3-glicidoxipropiltriethoxisilano (Dynasilan® GLYEO, Degussa). ^e ácido salicílico (5 % en peso en adipato de dioctilo). ^f dilaurato de dibutylestano (5 % en peso en ftalato de diisodécilo).				

- 35 Los adhesivos así obtenidos se examinaron en cuanto al tiempo de formación de piel, velocidad de endurecimiento, tinción y propiedades mecánicas tras el endurecimiento tal como se describe en el Ejemplo 22, estando indicado, en lugar de la tensión al 100% de tensión de alargamiento, el **módulo E** (al 0,5-5% de alargamiento). Los resultados de los ensayos se exponen en la Tabla 6.

Tabla 6: Propiedades de los adhesivos de PUR de 1C elásticos.

Ejemplo	28	29 (Comp.)	30 (Comp.)	31 (Comp.)
tiempo de formación de piel (min.)	70	190	50	>480
endurecimiento completo (mm)	8	8	12	9
tinción	nula	pequeña	pequeña	grande
dureza Shore A	43	43	43	45
resistencia a la tracción (MPa)	2,5	2,2	1,4	n.m.*
alargamiento de rotura (%)	620	640	320	n.m.*
módulo E (MPa)	3,7	3,0	3,7	n.m.*
* no medible debido a la fuerte formación de burbujas.				

Ejemplos 32 a 37 y Ejemplos comparativos 38 a 40: masas de relleno de 2C

- 5 Para cada Ejemplo se pesaron los constituyentes respectivos del componente K2 de acuerdo con la Tabla 7 en las partes en peso indicadas sin secado previo en un vaso de polipropileno con cierre roscado y se mezcló por medio de una mezcladora centrífuga (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 2 min. a 3000 rpm) para dar una crema homogénea.

10 Tabla 7: Composición de las masas de relleno de PUR de dos componentes.

Ejemplo	32	33	34	35	36	37	38 (Comp.)	39 (Comp.)	40 (Comp.)
Comp. K1:									
PMDI ^a	30,4	30,8	29,7	30,2	32,8	31,8	29,2	28,9	29,7
Comp. K2:									
aceite de ricino ^b	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
diol de ácido graso dímero ^c	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	22,5
trio ^d	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75
aldimina	A-1 , 5,0	A-2 , 5,0	A-3 , 5,0	A-4 , 5,0	A-9 , 5,0	A-10 , 5,0	A-12 , 5,0	A-13 , 5,0	-
catalizador ácido ^e	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
creta ^f	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
^a Desmodur® VKS 20 F, Bayer; contenido en NCO = 30,0 % en peso. ^b índice de OH = 165 mg de KOH/g. ^c Sovermol® 908, Cognis; índice de OH = 200 mg de KOH/g. ^d Desmophen® 4011 T, Bayer; índice de OH = 550 mg de KOH/g. ^e ácido salicílico (5 % en peso en adipato de dioctilo). ^f Omyacarb® 5-GU, Omya.									

Para ello se añadieron las partes en peso de PMDI indicadas en la Tabla 7 como componente K1 y se mezclaron (30 s a 3000 rpm). La relación entre los grupos isocianato del componente K1 y la suma de los grupos reactivos (grupos hidroxilo y aldímico) del componente K2 asciende siempre a 1,1.

- 15 Las masas de relleno de poliuretano de dos componentes así obtenidas se examinaron en cuanto a la velocidad de endurecimiento, propiedades mecánicas y formación de burbujas.

Tabla 8: Propiedades de masas de relleno de PUR de dos componentes.

Ejemplo	32	33	34	35	36	37	38 (Comp.)	39 (Comp.)	40 (Comp.)
ausencia de pegajosidad (min.) ^a	10	20	30	22	30	38	38	58	48
Shore D tras 1 día	81	84	81	82	88	77	58	60	60
Shore D tras 3 días	87	93	90	87	92	92	72	73	75
Shore D tras 7 días	91	94	93	91	96	94	83	84	82
Shore D templado ^b	88	94	94	91	96	96	89	86	85
resistencia a la tracción (MPa)	21,9	31,2	23,2	20,2	32,3	22,7	11,0	11,0	8,1
alargamiento de rotura (%)	3	6	16	20	5	5	65	75	60
módulo E (MPa)	610	740	570	505	830	640	100	85	100
formación de burbujas	nula	nula	muchas						
^a tiempo hasta la ausencia de pegajosidad (tack-free time). ^b 4 h a 105°C de las probetas endurecidas durante 7 días en atmósfera normal.									

- 20 Indicaciones con respecto a la velocidad de endurecimiento se obtuvieron, por un lado, mediante medición del **tiempo hasta la ausencia de pegajosidad**, que se midió al igual que el tiempo de formación de piel tal como se describe en el Ejemplo 16. Por otro lado, se siguió la evolución adicional del endurecimiento mediante medición periódica de la dureza **Shore D** según la norma DIN 53505.

La medición de la **resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y módulo E** (al 0,5-3% de alargamiento) tuvo lugar según la norma DIN EN 53504 en películas coladas de aproximadamente 2 mm de grosor, que se endurecieron durante 7 días en la atmósfera normal (velocidad de tracción: 10 mm/min).

La **formación de burbujas** se valoró cualitativamente por medio de la cantidad de burbujas, que aparecieron durante el endurecimiento de una película con un grosor de capa de 2 mm en atmósfera normal.

Los resultados de estos ensayos se exponen en la Tabla 8.

Ejemplos 41 a 43: Adhesivos 2C semiestructurales

Para cada Ejemplo se pesaron los constituyentes respectivos del componente K2 de acuerdo con la Tabla 9 en las partes en peso indicadas sin secado previo en un vaso de polipropileno con cierre roscado y se mezcló por medio de una mezcladora centrífuga (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 2 min. a 3000 rpm) para dar una crema homogénea. A esto se añadieron las partes en peso indicadas en la Tabla 9 a PMDI como componente K1 y se mezclaron (30 s a 3000 rpm).

Tabla 9: Composición de los adhesivos de PUR de 2C semiestructurales.

Ejemplo	41	42	43
componente K1:			
PMDI ^a	25,0	25,4	25,0
componente K2:			
aceite de ricino ^b	22,5	22,4	22,4
diol de ácido graso dímero ^c	7,5	-	-
PPG 1000 ^d	12,5	22,4	22,4
trioles	2,25	2,25	2,25
aldimina	A-2, 5,0	A-4, 5,0	A-9, 5,0
catalizador ácido ^f	0,25	0,25	0,25
creta ^g	50,0	50,0	50,0

^a Desmodur® VKS 20 F, Bayer; contenido en NCO = 30,0 % en peso. ^b índice de OH = 165 mg de KOH/g. ^c Sovermol® 908, Cognis; índice de OH = 200 mg de KOH/g. ^d Desmophen® 1112 BD, Bayer; índice de OH = 112 mg de KOH/g. ^e Desmophen® 4011 T, Bayer; índice de OH = 550 mg de KOH/g. ^f ácido salicílico (5 % en peso en adipato de dioctilo). ^g Omyacarb® 5-GU, Omya.

La relación entre los grupos isocianato del componente K1 y la suma de los grupos reactivos (grupos hidroxilo y aldímico) del componente K2 asciende siempre a 1,1.

Los adhesivos de poliuretano de dos componentes así obtenidos se examinaron en cuanto a la velocidad de endurecimiento, propiedades mecánicas y formación de burbujas tal como se describe en el Ejemplo 32. Los resultados de los ensayos se exponen en la Tabla 10.

Tabla 10: Propiedades de los adhesivos de PUR de 2C semiestructurales.

Ejemplo	41	42	43
ausencia de pegajosidad (min.) ^a	23	37	35
Shore D tras 1 día	54	49	56
Shore D tras 3 días	74	72	71
Shore D tras 7 días	79	78	81
Shore D templado ^b	72	74	75
resistencia a la tracción (MPa)	10,2	9,5	10,2
alargamiento de rotura (%)	53	86	64
módulo E (MPa)	85	49	91
formación de burbujas	nula	nula	nula

^a tiempo hasta la ausencia de pegajosidad (tack-free time) en minutos. ^b 4 h a 105°C de las probetas endurecidas durante 7 días en atmósfera normal.

Ejemplos 44 a 45 y Ejemplo comparativo 46:

Recubrimientos de 1C elásticos (por ejemplo para revestimiento de suelos)

Para cada Ejemplo se pesaron los constituyentes respectivos de la masa de recubrimiento de acuerdo con la Tabla 11 en las partes en peso indicadas sin secado previo en un vaso de polipropileno con cierre roscado y se mezcló por medio de una mezcladora centrífuga (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 1 min a 2500 rpm), la mezcla se cargó de inmediato en un tubo de aluminio lacado en el interior y este se cerró de manera estanca al aire. La relación respectiva entre los grupos aldímico y los grupos isocianato (relación aldímico/NCO) está indicada en la Tabla 11.

- 5 El polímero de poliuretano 2 se produjo tal como sigue: 1060 g de polioxipropilen-diol (Desmophen® 1111 BD, Bayer; índice de OH 111,4 mg de KOH/g), 650 g de polioxipropilen-diol (Desmophen® 2061 BD, Bayer; índice de OH 56,1 mg de KOH/g), 770 g de isoforondiisocianato (Vestanat® IPDI, Degussa) y 0,25 g de dilaurato de dibutilestaño se hicieron reaccionar a 80 °C para dar un polímero de poliuretano terminado en NCO con un contenido en grupos isocianato libres del 6,8 % en peso.

Tabla 11: Composición de masas de recubrimiento de PUR de un componente.

Ejemplo	44	45	46 (Comp.)
polímero de poliuretano 2	50,0	50,0	50,0
trimerizado de IPDI ^a	24,0	24,0	24,0
aldimina	A-2 , 21,0	A-4 , 21,0	A-12 , 21,0
catalizador ácido ^b	1,5	1,5	1,5
catalizador de amina ^c	0,75	0,75	0,75
catalizador de estaño ^d	0,75	0,75	0,75
antiespumantes ^e	2,0	2,0	2,0
relación aldimina/NCO	0,75	0,70	0,49

^a 45 % en peso trimerizado de IPDI (Vestanat® T 1890/100, Degussa; contenido en NCO = 17,3 % en peso) en xileno. ^b ácido salicílico (5 % en peso en adipato de dioctilo). ^c 2,2'-dimorfolinodietil éter (DABCO® DMDEE Catalyst, Air Products). ^d 10 % en peso de dilaurato de dibutilestaño en ftalato de diisodecilo. ^e BYK-088 (BYK-Chemie/ALTANA).

- 10 Las masas de recubrimiento de poliuretano de un componente así obtenidas se examinaron en cuanto a la estabilidad en almacenamiento, tiempo de formación de piel, propiedades mecánicas, formación de burbujas y formación de olor.

- 15 La estabilidad **en almacenamiento** se determinó mediante comparación de la viscosidad de la masa de recubrimiento antes y después de su almacenamiento a temperatura elevada. Para ello se almacenó la masa de recubrimiento en el tubo cerrado en el horno a 40 °C y se midió su viscosidad una primera vez 2 horas tras la producción, una segunda vez tras 24 días de duración de almacenamiento.

- 20 El **tiempo de formación de piel** se midió tal como se describe en el Ejemplo 16. Las **propiedades mecánicas** se midieron asimismo tal como se describe en el Ejemplo 16, ascendiendo el tiempo de endurecimiento de las probetas Shore a 28 días, de las películas a 21 días en atmósfera normal.

- 25 La **formación de olor** se valoró cualitativamente olfateando con la nariz a una distancia de 10 cm en una película endurecida.

Los resultados de estos ensayos se exponen en la Tabla 12.

Tabla 12: Propiedades de las masas de recubrimiento de PUR de un componente.

Ejemplo	44	45	46 (Comp.)
viscosidad antes de almacenamiento (mPa·s)	380	640	220
viscosidad tras almacenamiento (mPa·s)	780	1120	350
tiempo de formación de piel (min.)	31	78	160
dureza Shore (A o D)	87A	55D	69A
resistencia a la tracción (MPa)	15,9	23,0	8,8
alargamiento de rotura (%)	350	260	310
módulo E (MPa)	85	260	18
formación de burbujas	nula	nula	algunas
formación de olor	nula	nula	nula

- 30 **Ejemplo 47: recubrimientos de 2C elásticos** (por ejemplo para revestimiento de suelos)

- 35 Para la producción del componente *K1* se pesaron 64 partes en peso (GT) de polímero de poliuretano 2, 32 GT de una solución del 45 % en peso de trimerizado de IPDI en xileno (Vestanat® T 1890/100, Degussa; con 17,3 % en peso de NCO), 1 GT de catalizador ácido (5 % en peso de ácido salicílico en adipato de dioctilo), 0,5 GT de catalizador de amina (2,2'-dimorfolinodietil éter, catalizador DABCO® DMDEE, Air Products), 1 GT de catalizador de estaño (10 % en peso de dilaurato de dibutilestaño en ftalato de diisodecilo) y 1,5 GT de antiespumantes (BYK-088, BYK-Chemie/ALTANA) sin secado previo en un cartucho de polipropileno y se mezcló por medio de una mezcladora centrífuga (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.; 30 s a 2500 rpm). A esto se añadieron 19,5 GT de la aldimina **A-5** como componente *K2* y se mezcló (30 s a 2500 rpm). La relación entre los grupos isocianato del componente *K1* y la suma de los grupos reactivos (grupos hidroxilo y aldímico) del componente *K2* asciende a 1,1.

El polímero de poliuretano 2 se produjo tal como se describe en el Ejemplo 44.

La masa de recubrimiento de poliuretano de dos componentes así obtenida se examinó en cuanto al tiempo hasta la ausencia de pegajosidad, en cuanto a las propiedades mecánicas después del endurecimiento así como en cuanto a la formación de burbujas y formación de olor.

5 El **tiempo hasta la ausencia de pegajosidad** se midió igual que el tiempo de formación de piel en el Ejemplo 16. Las **propiedades mecánicas** se midieron asimismo tal como se describe en el Ejemplo 16, ascendiendo el tiempo de endurecimiento de las probetas Shore a 28 días, de las películas a 14 días en atmósfera normal. La formación de burbujas y formación de olor se midieron tal como se describe en el Ejemplo 44.

10 Los resultados de estos ensayos se exponen en la Tabla 13.

Tabla 13: Propiedades de la masa de recubrimiento de PUR de dos componentes.

Ejemplo	47
tiempo hasta la ausencia de pegajosidad (min.)	135
dureza Shore A	87
resistencia a la tracción (MPa)	9,5
alargamiento de rotura (%)	370
módulo E (MPa)	34
formación de burbujas	nula
formación de olor	nula

15 **Ejemplo 48: Pintura de 1C** (adecuada como barniz o imprimación)

Una mezcla de 1,00 g de polímero de poliuretano 3, cuya producción se describe a continuación, 0,29 g de aldimina **A-4**, 0,10 g de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y una punta de espátula de ácido salicílico se diluyó con acetato de etilo 50 % en peso de contenido en sólidos.

20 El polímero de poliuretano 3 se produjo tal como sigue: 1,00 g de polioxipropilen-diol (Desmophen® 1112 BD, Bayer; índice de OH 112 mg de KOH/g), 4,06 g de trimerizado de IPDI (Vestanat® T 1890/100, Degussa) y 5,06 g de acetato de etilo se hicieron reaccionar según un procedimiento conocido a 60 °C para dar un polímero de poliuretano con un contenido determinado por titulación en grupos isocianato libres del 5,7 % en peso.

25 Una pequeña parte de la solución obtenida se aplicó por medio de un pincel en una capa delgada sobre una placa de vidrio limpiada previamente con heptano (Floatglas; empresa Rocholl, Schönbrunn, Alemania) y se dejó reposar en atmósfera normal. Después de 30 minutos se había generado una película no pegajosa, brillante-transparente y de buena adherencia con una superficie seca por completo. Después de 3 días, la película presentaba una dureza al lápiz (dureza al rayado según Wolff-Wilborn, medida según la norma ISO 15184) de 6H...7H. La adherencia de la película sobre el vidrio era excelente (sin exfoliación al rayarse con un lápiz de dureza 9H).

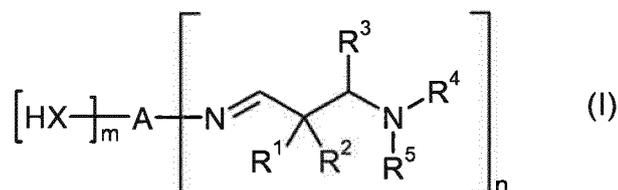
30 Otra parte de la solución se aplicó de la manera descrita sobre otra placa de vidrio y se dejó reposar en atmósfera normal. Tras 30 minutos se aplicó sobre la película aplicada un adhesivo de poliuretano de un componente (SikaTack® Ultrafast, disponible de Sika Schweiz AG) en forma de un cordón triangular y la placa de vidrio se almacenó durante 7 días en atmósfera normal, endureciendo el adhesivo. Después se examinó la adherencia del cordón adhesivo sobre el sustrato, cortándose el cordón por medio de un cúter en un extremo hasta casi el sustrato, se sujetó el extremo cortado con la mano y entonces, con cuidado y lentamente, se quitó o arrancó del sustrato pelando en dirección del otro extremo de cordón, cortándose el cordón regularmente con el cúter en perpendicular a la dirección de tracción, cuando amenaza por desgarrarse. La adherencia del cordón era excelente; el desgarro tuvo lugar al 100% en el adhesivo (fallo cohesivo).

40 La solución restante, no aplicada, pudo almacenarse en un recipiente estanco al ambiente durante varias semanas sin aumento de viscosidad significativa.

45

REIVINDICACIONES

1. Aldimina de fórmula (I)



5 en la que

A o bien representa el resto de una amina tras la eliminación de n grupos amino alifáticos primarios y m grupos HX, o bien

10 junto con R⁷ representa un resto hidrocarburo (n+2)-valente con 3 a 20 átomos de C, que dado el caso contiene al menos un heteroátomo;

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;

15 R¹ y R² o bien

independientemente entre sí representan en cada caso un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C, o bien juntos representan un resto hidrocarburo divalente con 4 a 12 átomos de C, que es parte de un anillo carbocíclico, dado del caso sustituido con 5 a 8 átomos de C;

R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilalquilo o un grupo alcocarbonilo;

20 R⁴ y R⁵ o bien

independientemente entre sí en representan cada caso un resto alifático, cicloalifático o arilalifático monovalente con 1 a 20 átomos de C, que está libre de grupos hidroxilo, y que dado el caso contiene heteroátomos en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria,

25 o bien juntos representan un resto alifático divalente con 3 a 20 átomos de C, que es parte de un anillo heterocíclico, dado el caso sustituido con 5 a 8 átomos de anillo, estando este anillo libre de grupos hidroxilo y junto al átomo de nitrógeno contiene dado el caso heteroátomos adicionales en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria;

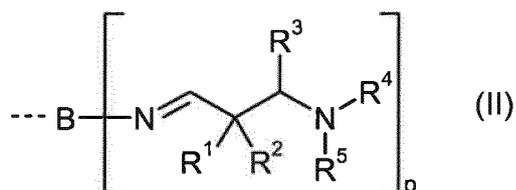
X representa O o S o N-R⁶ o N-R⁷,

donde R⁶

30 o bien representa un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de C, que presenta dado el caso al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrilo, nitro, éster de ácido fosfónico, sulfónico o éster de ácido sulfónico,

o bien representa un sustituyente de fórmula (II),

35

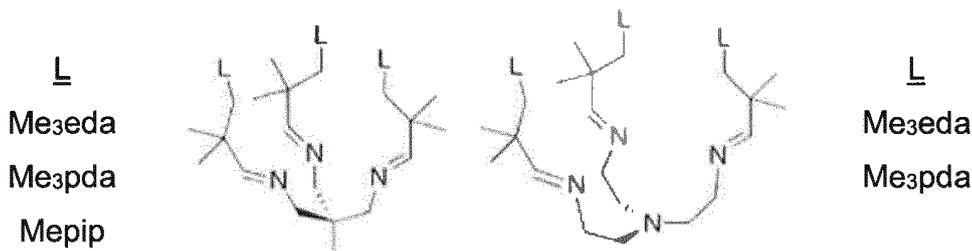


en la que

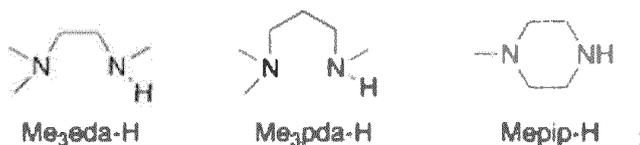
40 p representa 0 o representa un número entero de 1 a 10,000, y

B representa un resto hidrocarburo (p+1)-valente, que dado el caso contiene oxígeno de éter, nitrógeno de amina terciaria, grupos hidroxilo, grupos amino secundario o grupos mercapto; y

45 R⁷ junto con A representa un resto hidrocarburo (n+2)-valente con 3 a 20 átomos de C, que dado el caso contiene al menos un heteroátomo; donde al aldimina de fórmula (I) no representa uno de los siguientes compuestos:



y L-H =



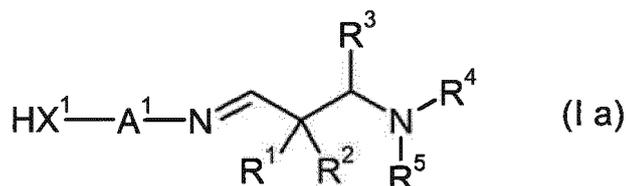
5

así como



10

2. Aldimina de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** esta representa una aldimina de fórmula (I a),



15

en la que

A¹ no presenta ningún hidrógeno activo y ningún grupo amino primario y o bien

20 representa un resto hidrocarburo divalente con 2 a 20 átomos de C, que dado el caso contiene al menos un heteroátomo,

o bien

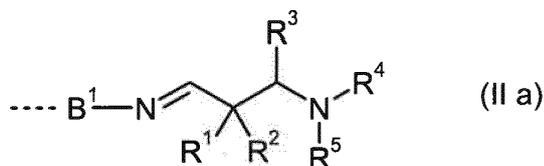
junto con R⁹ representa un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de C, que dado el caso contiene al menos un heteroátomo;

25 X¹ representa O o S o N-R⁸ o N-R⁹,
donde R⁸

o bien representa un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de C, que presenta dado el caso al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrilo, nitro, éster de ácido fosfónico, sulfónico o éster de ácido sulfónico,

30

o bien representa un sustituyente de fórmula (II a),



35

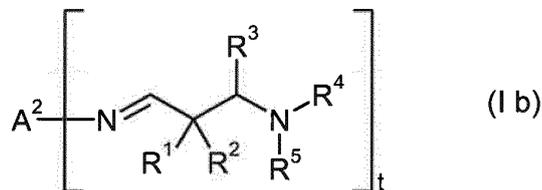
en la que B¹ representa un resto hidrocarburo divalente, que presenta dado el caso oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria con 2 a 12 átomos de C; y

R⁹ junto con A¹ representa un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de C, que dado el caso

contiene al menos un heteroátomo.

3. Aldimina de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** esta representa una aldimina de fórmula (I b),

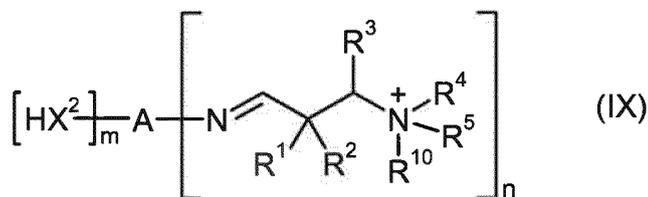
5



en la que,

10 $m = 0$;
 t representa 2 o 3;
 A^2 representa el resto de una poliamina con t grupos amino primario tras la eliminación de t grupos amino primario y no contiene ningún hidrógeno activo.

15 4. Aldimina de fórmula (IX),

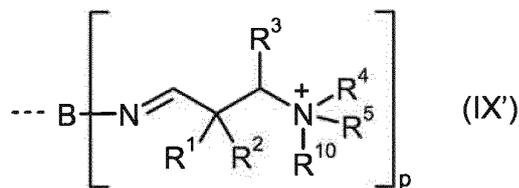


20 obtenida a partir de una aldimina de fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 mediante protonación o alquilación,

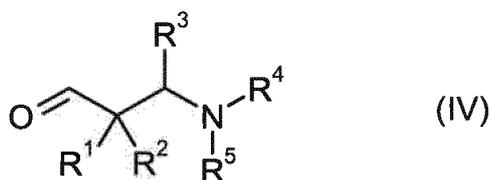
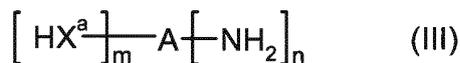
25 donde R^{10} representa un átomo de hidrógeno o representa un resto alquilo, cicloalquilo o arilalquilo con 1 a 20 átomos de C;
 X^2 representa O o S o N- R^{11} o N- R^7 ; y
 R^{11}

o bien representa un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de C, que presenta dado el caso al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrilo, nitro, éster de ácido fosfónico, sulfónico o éster de ácido sulfónico,

30 o bien representa un sustituyente de fórmula (IX')



35 5. Procedimiento para la producción de una aldimina de fórmula (I), tal como se describe en una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** un aldehído **ALD** de fórmula (IV) se hace reaccionar con una amina de fórmula (III) en una reacción de condensación,



40

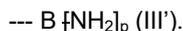
donde X^a representa O o S o N-R^{6a} o N-R⁷,

donde R^{6a} o bien

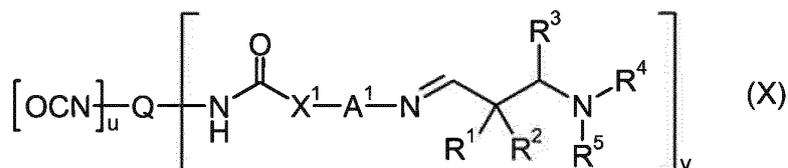
representa un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de C, que presenta dado el caso al menos un grupo éster de ácido carboxílico, nitrilo, nitro, éster de ácido fosfónico, sulfónico o éster de ácido sulfónico,

5 o bien

representa un sustituyente de fórmula (III').



- 10 6. Compuesto que contiene grupos aldimino **AV** obtenido a partir de la reacción de al menos una aldimina de fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 con m=1 con al menos un compuesto **D**, que porta al menos un grupo reactivo, que puede experimentar reacciones de adición con el grupo HX de la aldimina de fórmula (I), **caracterizado por que** este representa un compuesto que contiene grupos aldimino **AV1** de fórmula (X),



15

donde

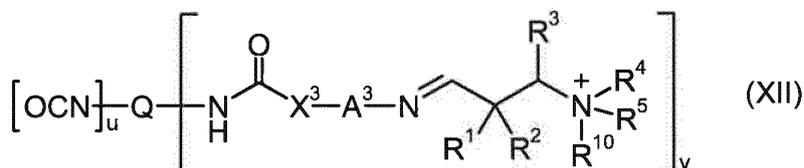
u representa 0 o 1 o 2 o 3 o 4 o 5,

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

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

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

- 25 7. Compuesto que contiene grupos aldimino, obtenido a partir de un compuesto que contiene grupos aldimino **AV** de acuerdo con la reivindicación 6 mediante protonación o alquilación, donde el compuesto que contiene grupos aldimino representa un compuesto que contiene grupos aldimino **AV2** de fórmula (XII),



30

en la que

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

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

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

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

40 A³ no presenta ningún hidrógeno activo y ningún grupo amino primario y

o bien

representa un resto hidrocarburo divalente con 2 a 20 átomos de C, que dado el caso contiene al menos un heteroátomo,

o bien

45 junto con R¹² representa un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de C, que dado el caso contiene al menos un heteroátomo; y

X³ representa O o S o N-R¹¹ o N-R¹²,

donde R¹² junto con A³ representa un resto hidrocarburo trivalente con 3 a 20 átomos de C, que dado el caso contiene al menos un heteroátomo.

- 50 8. Composición endurecible que contiene al menos una aldimina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 o un compuesto que contiene grupos aldimino **AV** de acuerdo con la reivindicación 6, así como al menos un poliisocianato.

- 55 9. Composición endurecible de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada por que** esta composición es una composición endurecible por humedad de un componente, y por que el poliisocianato es un poliisocianato que

presenta grupos isocianato alifáticos **P1**.

- 5 10. Composición endurecible de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada por que** esta es una composición de dos componentes que se compone de un componente **K1** y de un componente **K2**, y por que el poliisocianato es un poliisocianato **P2**.
11. Composición endurecida obtenida mediante la reacción de una composición endurecible de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10 y agua.
- 10 12. Uso de una aldimina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o de un compuesto que contiene grupos aldimino **AV** de acuerdo con la reivindicación 6 en adhesivos, selladores, masas de relleno, recubrimientos, revestimientos de suelos, pinturas, barnices, imprimaciones o espumas.
- 15 13. Uso de una composición endurecible de acuerdo con la reivindicación 8 a 10 como adhesivo, sellador, masa de relleno, recubrimiento, revestimiento de suelo, pintura, barniz, imprimación o espuma de uno o dos componentes.
14. Artículo, que se obtuvo utilizando un uso de acuerdo con la reivindicación 13.