

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 865 327**

51 Int. Cl.:

C07D 403/06 (2006.01)

C07D 403/14 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

C07D 251/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2017 PCT/EP2017/068032**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2018 WO18015344**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2017 E 17737619 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.03.2021 EP 3484857**

54 Título: **Catalizador para composiciones que pueden curarse que contiene unidades estructurales de hexahidrotiazina**

30 Prioridad:

18.07.2016 EP 16179945

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.10.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CANNAS, RITA y
BURCKHARDT, URS**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 865 327 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

Catalizador para composiciones que pueden curarse que contiene unidades estructurales de hexahidrotiazina

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a hexahidrotiazinas que presentan grupos amidina o guanidina y a su uso como catalizador para composiciones que pueden curarse, en particular a base de polímeros que presentan grupos silano.

10 **Estado de la técnica**

Las composiciones que pueden curarse desempeñan un papel importante en muchas aplicaciones técnicas, por ejemplo como adhesivos, sellantes o revestimientos. Su curado se provoca mediante reacciones de reticulación, que se desarrollan a través de grupos reactivos tal como por ejemplo grupos silano, grupos isocianato, grupos epóxido, grupos hidroxilo o grupos amino, reaccionando éstos tras un proceso de mezclado, mediante calentamiento o mediante contacto con humedad con ellos mismos o entre sí y uniendo así los componentes de estructura contenidos en la composición de manera covalente para dar una red polimérica. Para la aceleración de tales reacciones de reticulación se usan con frecuencia catalizadores. Muy frecuentemente a este respecto se trata de sustancias toxicológicamente inquietantes, que representan un riesgo potencial para el procesador y el medioambiente, en particular tras el curado de la composición, cuando el catalizador o sus productos de degradación se liberan mediante desgasificación, migración o separación por lavado.

Las composiciones que pueden curarse a temperatura ambiente a base de polímeros que presentan grupos silano están confrontadas de manera pronunciada con este planteamiento de problema. Los polímeros que presentan grupos silano son a este respecto en particular poliorganosiloxanos, que se designan por lo general como "siliconas" o bien "cauchos de silicona", y polímeros orgánicos que presentan grupos silano, que se designan también como "polímeros con funcionalidad silano", "polímeros modificados con silano" (SMP) o "polímeros terminados con silano" (STP). Su reticulación discurre a través de la condensación de grupos silanol con formación de enlaces siloxano y se cataliza de manera clásica por medio de compuestos de organoestaño, tal como en particular carboxilatos de dialquilestaño(IV). Éstos se caracterizan por una actividad muy alta en relación a la condensación de silanol y son muy estables frente a la hidrólisis; sin embargo son perjudiciales para la salud y muy peligrosos para el agua. Con frecuencia se combinan éstos con otros catalizadores, principalmente con compuestos básicos tal como en particular aminas, que aceleran sobre todo la hidrólisis conectada previamente de los grupos silano. Debido a una ponderación más fuerte de aspectos de EHS mediante asociaciones profesionales y consumidores así como regulación estatal más tajante se realizan cada vez más esfuerzos desde algún tiempo para sustituir los compuestos de organoestaño por otros catalizadores menos tóxicos. Así se describen por ejemplo organotitanatos, -zirconatos y -aluminatos como catalizadores metálicos alternativos. Éstos tienen sin embargo en la mayoría de los casos una actividad catalítica más baja en relación a la condensación de silanol y producen una reticulación claramente más lenta. Debido a su falta de estabilidad frente a la hidrólisis, durante el almacenamiento de la composición mediante la humedad residual de las sustancias constitutivas pueden perder una gran parte de su actividad, de manera que se ralentiza mucho el curado o se queda totalmente paralizado.

Otra alternativa conocida a los compuestos de organoestaño la representan compuestos de nitrógeno fuertemente básicos de la clase de las amidinas y guanidinas, que pueden usarse en combinación con los catalizadores de metal mencionados o también solos. Muchos de los catalizadores de amidina y guanidina habituales, tal como en particular 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), sin embargo son sustancias volátiles y de olor intenso así como igualmente perjudiciales para la salud y peligrosas para el medio ambiente. Además tienden a migrar debido a la baja compatibilidad en la composición y originar debido a ello separación, exudación o ensuciamiento del sustrato.

Otros catalizadores de amidina y/o de guanidina se conocen por los documentos WO 2009/118307, WO 2010/043353, WO 2015/158859, WO 2015/158860, WO 2015/158863 y WO 2015/193208. Estos catalizadores son sin embargo aún mejorables con respecto a su actividad catalítica y/o compatibilidad con distintos sistemas de polímero y la variabilidad de sus propiedades. Por el documento DE 1 769 043 se han conocido catalizadores de hexahidrotiazina para la preparación de espumas de poliuretano.

Por el documento EP 0 872 505 se han conocido catalizadores de hexahidrotiazina para composiciones de resina epoxídica. El documento EP 0 007 440 divulga carboxilatos de hexahidrotiazina, procedimientos para su preparación y su uso como catalizadores para la preparación de plásticos de poliisocianurato.

Estos catalizadores de hexahidrotiazina conocidos presentan, sin embargo, una actividad comparativamente baja, en particular para la reticulación de grupos silano.

Descripción de la invención

El objetivo de la presente invención es, por tanto, facilitar un catalizador para la reticulación de composiciones que

pueden curarse, en particular a base de polímeros que presentan grupos silano, que tenga una alta actividad catalítica para la reacción de reticulación, presente una baja presión de vapor y una alta compatibilidad con la composición y a ser posible que tenga bajo olor y sea poco tóxico.

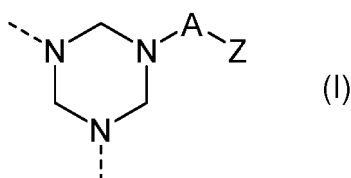
- 5 Este objetivo se soluciona mediante un compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I), tal como se describe en la reivindicación 1. Éste contiene al menos un grupo amidina o guanidina y es inodoro a temperatura ambiente, no es volátil y es en gran parte no tóxico. Muestra una alta actividad catalítica para la reacción de muchos compuestos con grupos reactivos con capacidad de polimerización, en particular para composiciones a base de polímeros que presentan grupos silano. La alta actividad es a este respecto especialmente sorprendente, ya que se esperaría debido al peso molecular relativamente alto y las fuertes interacciones intermoleculares a través de puentes de hidrógeno una actividad reducida en comparación con amidinas o guanidinas más pequeñas, más apolares y por consiguiente más móviles.

- 15 El compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) puede prepararse en un procedimiento sencillo a partir de materias primas que pueden obtenerse bien, pudiéndose unir entre sí de manera sorprendentemente sencilla elementos estructurales muy distintos - tal como por ejemplo cadenas de poli(óxido de alquileo), cadenas de polisiloxano, grupos silano, grupos guanidina y/o amidina de estructura igual o distinta - a través del anillo de hexahidrotiazina. Por consiguiente pueden prepararse de manera sencilla catalizadores de amidina y/o guanidina apropiados, que están adaptados con respecto a la compatibilidad y la actividad catalítica a polímeros funcionales distintos.

- 25 Las composiciones que pueden curarse que contienen el compuesto con al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) son poco tóxicas y no tienden ni antes ni después del curado a fallos condicionados por la migración tal como la separación, exudación o ensuciamiento del sustrato. Muestran una buena estabilidad en almacenamiento y pueden aplicarse de manera agradable gracias al bajo olor. Tras la aplicación establecen resistencia de manera sorprendentemente rápida y forman materiales mecánicamente de alta calidad, estables así como con baja emisión. Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Formas de realización especialmente preferentes de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

30 Modo para la realización de la invención

El objeto de la invención es un compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I),



- 35 en donde

- A representa un resto de hidrocarburo divalente, que dado el caso contiene heteroátomos, y
 40 Z representa un grupo amidina o guanidina unido a través de un átomo de nitrógeno, donde el anillo de hexahidrotiazina y el grupo Z están separados uno de otro mediante una cadena de al menos dos átomos de C.

- Una línea discontinua en las fórmulas en este documento representa en cada caso la unión entre un sustituyente y el correspondiente resto de la molécula. Como "grupo amino primario" o bien "nitrógeno de amina primaria" se designa un grupo amino o bien su átomo de nitrógeno, que está unido a un único resto orgánico y lleva dos átomos de hidrógeno; como "grupo amino secundario" o bien "nitrógeno de amina secundaria" se designa un grupo amino o bien su átomo de nitrógeno, que está unido a dos restos orgánicos, que pueden ser también parte común de un anillo, y lleva un átomo de hidrógeno; y como "grupo amino terciario" o bien "nitrógeno de amina terciaria" se designa un grupo amino o bien su átomo de nitrógeno, que está unido a tres restos orgánicos, que pueden ser también de dos en dos o de tres en tres parte común de un anillo, y no lleva ningún átomo de hidrógeno.

Como "resto siloxano" se designa un resto que contiene al menos un enlace siloxano Si-O-Si.

- 55 Como "resto polisiloxano" se designa un resto siloxano que contiene varios enlaces siloxano consecutivos, o sea unidades Si-(O-Si)_s con s = 2 o más. A este respecto se designa una unidad (O-Si) como "unidad de siloxano".

- El término "grupo silano" designa un grupo sililo unido a un resto orgánico o a un resto polisiloxano con de uno a tres, en particular dos o tres, sustituyentes hidrolizables en el átomo de silicio. Los sustituyentes que pueden hidrolizarse especialmente comunes son restos alcoxi. Estos grupos silano se designan también como "grupos alcoxisilano". Los grupos silano pueden estar presentes también en forma parcial o completamente hidrolizada.

Como "hidroxisilano", "isocianatosilano", "aminosilano" o bien "mercaptosilano" se designan organoalcoxisilanos (silanos) que presentan en el resto orgánico adicionalmente al grupo silano uno o varios grupos hidroxilo, isocianato, amino o bien mercapto.

- 5 El término "polímero orgánico" comprende un colectivo de macromoléculas químicamente unitarias, que se diferencia sin embargo en relación al grado de polimerización, masa molar y longitud de cadena, que se ha preparado mediante una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación) y presenta en la estructura principal de polímero mayoritariamente átomos de carbono, así como productos de reacción de un colectivo de este tipo de macromoléculas. Los polímeros con una estructura principal de poliorganosiloxano (designados
10 generalmente como "siliconas") no representan polímeros orgánicos en el sentido del presente documento.

El término "poliéter que presenta grupos silano" comprende también polímeros orgánicos que presentan grupos silano, que pueden contener adicionalmente a las unidades poliéter también grupos uretano, grupos urea o grupos tiouretano. Tales poliéteres que presentan grupos silano de este tipo pueden designarse también como "poliuretanos
15 que presentan grupos silano".

Por "peso molecular" se entiende en el presente documento la masa molar (en gramo por mol) de una molécula o de una parte de una molécula, designada también como "resto". Como "peso molecular promedio" se designa el promedio en número M_n de una mezcla oligomérica o polimérica de moléculas o restos, que se determina
20 habitualmente por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) frente a poliestireno como patrón.

Como "estable en almacenamiento" o "que puede almacenarse" se designa una sustancia o una composición cuando ésta puede guardarse a temperatura ambiente en un recipiente adecuado durante un tiempo más largo, normalmente al menos 3 meses hasta 6 meses y más, sin que se modifiquen sus propiedades de aplicación o de
25 uso, en particular la viscosidad y la velocidad de reticulación, mediante el almacenamiento en una dimensión relevante para su uso.

Como "temperatura ambiente" se designa una temperatura de aprox. 23 °C.

- 30 El compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) puede encontrarse con respecto a sus grupos amidina o bien guanidina también en forma tautomérica. Todas las formas tautoméricas posibles se consideran equivalentes. Además puede encontrarse también en forma protonada. Igualmente puede encontrarse en forma complejada, en particular con cationes de cinc, hierro o molibdeno.

- 35 Preferentemente, A representa un resto de hidrocarburo divalente con 2 a 50, en particular de 2 a 20, átomos de C, que contiene dado el caso heteroátomos en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina secundaria o terciaria o unidades de siloxano.

- 40 De manera especialmente preferente, A está seleccionado del grupo que consta de 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,3-pentileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametileno, 1,8-octileno, 1,10-decileno, 1,12-dodecileno, (1,5,5-trimetilciclohexan-1-il)metano-1,3, 1,3-ciclohexilen-bis(metileno), 1,4-ciclohexilen-bis(metileno), 1,3-fenilen-bis(metileno), 2- y/o 4-metil-1,3-ciclohexileno, N-metil-4-aza-1,7-heptileno, N-etil-4-aza-1,7-heptileno, piperazin-1,4-diil-bis(1,2-etileno), piperazin-1,4-diil-bis(1,3-propileno), 3-oxa-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-1,8-octileno, 4,7-dioxa-1,10-decileno, α,ω -polioxipropileno con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 180 a 500 g/mol y α,ω -(1,3-propileno)polidimetilsiloxano con un peso molecular promedio en el
45 intervalo de aproximadamente 350 a 2'000 g/mol.

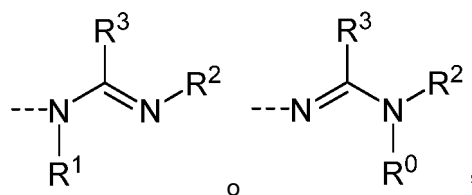
- De manera muy especialmente preferente, A representa un resto de hidrocarburo divalente con 2 a 20 átomos de C, que contiene dado el caso heteroátomos en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria o unidades de
50 siloxano.

- En particular preferentemente, A representa 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametileno, 1,8-octileno, 1,10-decileno, 1,12-dodecileno, (1,5,5-trimetilciclohexan-1-il)metano-1,3, 1,3-ciclohexilen-bis(metileno), 1,4-ciclohexilen-bis(metileno), 1,3-fenilen-bis(metileno) o 2- y/o 4-metil-1,3-ciclohexileno. Un compuesto de este tipo que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) es especialmente muy accesible y especialmente activa como catalizador.
55

- Además en particular preferentemente, A representa α,ω -polioxipropileno con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 180 a 500 g/mol. Un compuesto de este tipo que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) es especialmente muy compatible en composiciones que pueden curarse a base de polímeros de poliéter, en particular poliéteres que presentan grupos silano.
60

- Además en particular preferentemente, A representa α,ω -(1,3-propileno)polidimetilsiloxano con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente de 350 a 2.000 g/mol. Un compuesto de este tipo que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) es especialmente muy compatible en composiciones curables a base de polímeros de poliorganosiloxano.
65

Z representa preferentemente



5 en donde

R^0 representa un resto hidrógeno o representa un resto alquilo o cicloalquilo o aralquilo con 1 a 8 átomos de C,
 R^1 representa un resto hidrógeno o representa un resto alquilo o cicloalquilo o aralquilo con 1 a 8 átomos de C o
 10 junto con R^2 representa R^6 ,
 R^2 representa un resto hidrógeno o representa un resto alquilo, cicloalquilo o aralquilo con 1 a 18 átomos de C,
 que contiene dado el caso oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria, o junto con R^1 representa R^6 ,
 R^3 representa $-NR^4R^5$ o representa un resto hidrógeno o representa un resto alquilo o cicloalquilo o aralquilo con
 1 a 12 átomos de C,

15 en donde

R^4 y R^5 independientemente entre sí en cada caso representan un resto hidrógeno o representan un resto
 alquilo, cicloalquilo o aralquilo con 1 a 18 átomos de C, que contiene dado el caso oxígeno de éter o nitrógeno de
 amina terciaria,
 20 R^6 representa un resto 1,2-etileno, 1,3-propileno o 1,4-butileno dado el caso sustituido con 2 a 12 átomos de C,
 R^2 y R^0 también juntos pueden representar un resto alquilenos con 3 a 6 átomos de C, que contiene dado el caso
 oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria,
 R^2 y R^3 también juntos pueden representar un resto alquilenos con 3 a 6 átomos de C,
 R^4 y R^5 también juntos pueden representar un resto alquilenos con 4 a 7 átomos de C, que contiene dado el caso
 25 oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria, y
 R^2 y R^5 también juntos pueden representar un resto alquilenos con 2 a 12 átomos de C.
 R^1 representa preferentemente un resto hidrógeno o representa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C o junto
 con R^2 representa R^6 .
 R^2 representa preferentemente un resto alquilo, cicloalquilo o aralquilo con 1 a 12 átomos de C, en particular de 1
 30 a 8 átomos de C, que contiene dado el caso un oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria, o junto con R^1
 representa R^6 .

En una forma de realización, Z representa un grupo amidina. En este caso, R^3 representa un resto hidrógeno o
 35 representa un resto alquilo o cicloalquilo o aralquilo con 1 a 12 átomos de C.

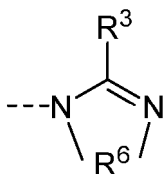
Un compuesto que presenta grupos amidina que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina presenta la
 ventaja de que es menos sensible a la hidrólisis mediante la humedad existente, en el caso del uso como catalizador
 tiene una actividad no totalmente tan alta y por lo tanto puede usarse en cantidad algo más grande y por
 40 consiguiente menos susceptible a alteraciones mediante otras partes constituyentes de una composición, en
 particular las impurezas contenidas en ésta.

A este respecto, R^1 representa preferentemente un resto hidrógeno o representa un resto alquilo con 1 a 4 átomos
 de C, de manera especialmente preferente representa un resto hidrógeno o resto metilo.

45 A este respecto, R^1 representa preferentemente un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C o junto con R^2 representa R^6 .
 De manera especialmente preferente, R^1 y R^2 representan juntos R^6 .

De manera especialmente preferente, Z representa por consiguiente un grupo amidina, en el que R^3 representa un
 resto hidrógeno o representa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C, en particular representa un resto hidrógeno o
 50 resto metilo, y R^1 y R^2 juntos representan R^6 .

Z representa por consiguiente de manera especialmente preferente un grupo amidina de fórmula .



Un grupo amidina de este tipo es accesible de manera especialmente sencilla y muestra un alta actividad catalítica.

R⁶ presenta preferentemente de 2 a 6 átomos de C.

- 5 R⁶ representa preferentemente 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,2-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 1,3-pentileno, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno o 2(4)-metil-1,3-ciclohexileno, en particular representa 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,2-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,3-butileno o 1,3-pentileno, de manera especialmente preferente representa 1,2-etileno o 1,3-propileno, lo más preferentemente representa 1,3-propileno.

10 Lo más preferentemente, R³ representa metilo y R¹ y R² juntos representan 1,3-propileno. Un grupo amidina de este tipo presenta una actividad catalítica especialmente alta y puede prepararse de manera especialmente sencilla.

15 En otra forma de realización, Z representa un grupo guanidina alifático. En este caso, R³ representa -NR⁴R⁵.

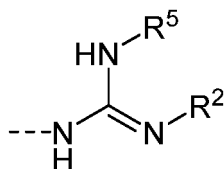
Un compuesto que presenta grupos guanidina que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina presenta la ventaja de que en el caso del uso como catalizador para la reticulación de grupos silano tiene una actividad catalítica muy especialmente alta.

20 A este respecto, R¹ y R⁰ en cada caso preferentemente representan un resto de hidrógeno. R⁴ representa preferentemente un resto hidrógeno.

R⁵ representa preferentemente un resto alquilo, cicloalquilo o aralquilo con 1 a 12 átomos de C, en particular de 1 a 8 átomos de C, que contiene dado el caso un oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria.

25 De manera especialmente preferente, Z representa por consiguiente un grupo guanidina, en el que R³ representa -NR⁴R⁵, R¹, R⁰ y R⁴ en cada caso representan un resto hidrógeno y R² y R⁵ independientemente entre sí en cada caso representan un resto alquilo, cicloalquilo o aralquilo con 1 a 12 átomos de C, que contiene dado el caso un oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria.

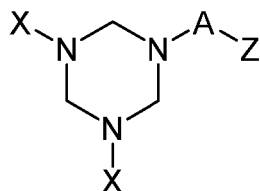
30 Z representa por consiguiente de manera especialmente preferente un grupo guanidina de fórmula .



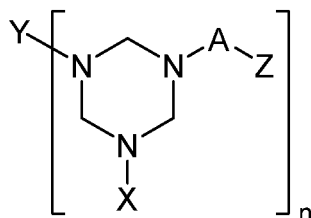
35 Un grupo guanidina de este tipo es especialmente sencillo y es accesible en alta pureza.

A este respecto, R² y R⁵ preferentemente representan independientemente entre sí en cada caso etilo, isopropilo, *terc*-butilo, 3-(dimetilamino)propilo o ciclohexilo, en particular representan isopropilo o ciclohexilo.

40 El compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) se selecciona preferentemente de compuestos de fórmula (II) y compuestos de fórmula (III),



(II)



(III)

45 en donde

X representa -A-Z o representa un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 30 átomos de C, que contiene dado el caso heteroátomos,

50 Y representa un resto de hidrocarburo n-valente con 2 a 30 átomos de C, que contiene dado el caso heteroátomos, y

n representa 2 o 3,

donde en el caso de compuestos de fórmula (III) están separados uno de otro los anillos de hexahidrotiazina en

cada caso mediante una cadena de al menos dos átomos de C.

Preferentemente, X representa -A-Z o representa un resto alquilo o cicloalquilo o aralquilo con 1 a 20 átomos de C, que presenta dado el caso grupos éter, grupos hidroxilo, grupos amino, grupos silano o unidades de siloxano.

En una forma de realización preferente contiene el compuesto de fórmula (II) o (III) al menos un resto X, que representa un resto alquilo o cicloalquilo o aralquilo con 1 a 20 átomos de C que presenta al menos un grupo amino terciario, en particular 3-(dimetilamino)propilo. Un compuesto de este tipo es especialmente adecuado como catalizador para composiciones que pueden curarse.

De manera especialmente preferente, X representa un resto seleccionado de -A-Z, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, *terc*-butilo, hexilo, octilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, bencilo, 3-(dimetilamino)propilo, metoxietilo, metoxietoxietilo, trimetoxisililpropilo, trietoxisililpropilo y ω -alcoxi-poli(di-metilsiloxano)prop-3-ilo con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 350 a 2.000 g/mol, donde alcoxi representa en particular metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, *terc*-butoxi o los restos pentoxi o hexiloxi isoméricos.

Preferentemente, n representa 2.

Preferentemente, Y representa un resto alquileo con 2 a 20 átomos de C, que dado el caso presenta heteroátomos en forma de oxígeno de éter, nitrógeno de amina o unidades de siloxano.

De manera especialmente preferente, Y se selecciona del grupo que está constituido por 2-metil-1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametileno, 1,8-octileno, 1,10-decileno, 1,12-dodecileno, (1,5,5-trimetilciclohexan-1-il)metano-1,3, 1,3-ciclohexilen-bis(metileno), 1,4-ciclohexilen-bis(metileno), 1,3-fenilen-bis(metileno), 2- y/o 4-metil-1,3-ciclohexileno, N-metil-4-aza-1,7-heptileno, N-etil-4-aza-1,7-heptileno, piperazin-1,4-diil-bis(1,2-etileno), piperazin-1,4-diil-bis(1,3-propileno), 3-oxa-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-1,8-octileno, 4,7-dioxa-1,10-decileno, α,ω -polioxipropileno con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 180 a 500 g/mol y α,ω -(1,3-propileno)polidimetilsiloxano con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 350 a 2.000 g/mol.

De esto se prefiere α,ω -polioxipropileno con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 180 a 500 g/mol. Estos compuestos de fórmula (III) son especialmente adecuados como catalizador para polímeros de poliéter funcionales.

De esto se prefiere además α,ω -(1,3-propileno)polidimetilsiloxano con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente de 350 a 2.000 g/mol. Estos compuestos de fórmula (III) son especialmente adecuados como catalizador para polímeros de poliorganosiloxano funcionales.

Se prefieren compuestos de fórmula (II), que presentan en promedio uno o dos grupos guanidina. Tales compuestos son normalmente líquidos a temperatura ambiente y por consiguiente pueden manipularse fácilmente, y en el caso del uso como catalizador permiten composiciones que pueden curarse con buena estabilidad en almacenamiento y rápida reticulación.

Se prefieren además compuestos de fórmula (II), que presentan en promedio un grupo guanidina y uno o dos grupos amidina. Tales compuestos son normalmente líquidos a temperatura ambiente y por consiguiente pueden manipularse fácilmente, y en el caso del uso como catalizador permiten composiciones que pueden curarse con buena estabilidad en almacenamiento y rápida reticulación.

Se prefieren además compuestos de fórmula (II) o de fórmula (III), que presentan en promedio dos o tres o cuatro grupos amidina. Tales compuestos son con frecuencia líquidos a temperatura ambiente y por consiguiente pueden manipularse fácilmente, y en el caso del uso como catalizador permiten composiciones que pueden curarse con buena estabilidad en almacenamiento y rápida reticulación.

Los compuestos de fórmula (II) o (III), que contienen unidades siloxano, son especialmente muy compatibles con polímeros de poliorganosiloxano y por consiguiente son especialmente adecuados como catalizador para tales sistemas.

Los compuestos de fórmula (II) o (III), que contienen unidades de polioxialquileo, son especialmente muy compatibles con polímeros de poliéter y por consiguiente son especialmente adecuados como catalizador para tales sistemas.

Los compuestos de fórmula (II) o (III), que además del anillo de hexahidrotiazina presentan otros grupos amino terciarios, son especialmente activos como catalizador para composiciones que presentan grupos isocianato.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación del compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I), haciéndose reaccionar al menos una amina de fórmula H_2N-A-Z y dado el

caso al menos otra amina primaria con formaldehído o un compuesto que libera formaldehído, en particular paraformaldehído o 1,3,5-trioxano, con separación de agua.

El procedimiento puede realizarse sorprendentemente de manera rápida y sencilla, en particular sin requerir el uso de coadyuvantes y sin requerir una purificación costosa del producto de reacción, y parte de materiales de partida comercialmente accesibles, económicos.

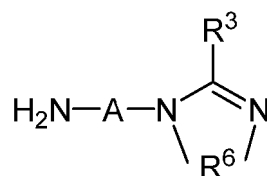
El procedimiento se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de 0 a 60 °C, en particular de 20 a 40 °C.

Preferentemente se mezclan entre sí los reactivos en cualquier orden, dado el caso en presencia de un disolvente orgánico, y pueden reaccionar. El producto de reacción puede lavarse con agua y a continuación puede secarse, por ejemplo a través de sulfato de magnesio. Las partes constituyentes volátiles existentes se separan por destilación preferentemente a vacío.

Un producto de reacción de este tipo puede usarse sin otro procesamiento o purificación como catalizador para polímeros funcionales o compuestos o bien como catalizador para composiciones que pueden curarse.

Como amina de fórmula H_2N-A-Z para el procedimiento son adecuadas aminoamidinas o aminoguanidinas, que presentan un grupo amino primario.

Una aminoamidina de fórmula H_2N-A-Z preferente para el procedimiento presenta la fórmula .



Se selecciona en particular del grupo que está constituido por 1-(2-aminoetil)-2-metil-imidazolina, 1-(3-aminopropil)-2-metil-imidazolina, 1-(2-aminoetil)-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina y 1-(3-aminopropil)-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina.

De esto se prefieren 1-(2-aminoetil)-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina o 1-(3-aminopropil)-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina. Estas aminoamidinas permiten una actividad catalítica comparativamente alta.

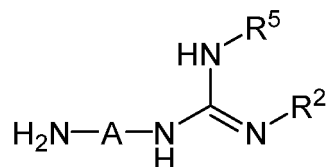
Tales aminoamidinas pueden prepararse por su parte en particular a partir de la reacción de al menos una polialquilenamina de fórmula $H_2N-A-NH-R_6-NH_2$, tal como en particular dietilentriamina, dipropilentriamina o N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina (N3-amina), con al menos un reactivo para la introducción de grupos amidina, en particular un ortoéster, un 1,3-cetoéster o un nitrilo, preferentemente seleccionado del grupo que está constituido por ortoformiato de trimetilo, ortoformiato de trietilo, ortoacetato de trimetilo, ortoacetato de trietilo, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de isopropilo, acetoacetato de *terc*-butilo y acetonitrilo.

La reacción se realiza preferentemente a temperatura elevada, dado el caso con presión elevada y dado el caso en presencia de un catalizador, separándose del reactivo disociadores liberados tal como alcoholes, ésteres o aminas se separan preferentemente durante o tras la reacción, en particular por medio de destilación, dado el caso a vacío.

Si se usa ortoformiato de trimetilo, ortoformiato de trietilo, ortoacetato de trimetilo, ortoacetato de trietilo u otro ortoéster de fórmula $R^3-C(OR^a)_3$, entonces se realiza la reacción preferentemente a una temperatura de 40 a 160 °C, en particular de 60 a 140 °C, separándose preferentemente de manera destilativa el alcohol liberado R^aOH . Dado el caso se usa a este respecto un catalizador, en particular un ácido.

Si se usa acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de isopropilo, acetoacetato de *terc*-butilo u otro 1,3-cetoéster de fórmula $R^3-C(O)CH_2C(O)OR^a$, entonces se realiza la reacción preferentemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 100 °C, en particular de 40 a 80 °C, separándose preferentemente de manera destilativa el éster liberado $CH_3C(O)OR^a$. Preferentemente se usa a este respecto un catalizador, en particular un ácido, preferentemente un ácido sulfónico. Si se usa acetonitrilo u otro nitrilo de fórmula R^3-CN , entonces se realiza la reacción preferentemente a una temperatura de 60 a 180 °C, en particular de 80 a 160 °C, dado el caso con presión elevada, separándose preferentemente de manera destilativa el amoníaco liberado. Preferentemente se usa a este respecto un catalizador, en particular un ácido de Lewis, preferentemente eterato de trifluoruro de boro, perclorato de litio, cloruro de cinc, trifluorometanosulfonato de cinc(III) o trifluorometanosulfonato de lantano(III).

Una aminoguanidina de fórmula H_2N-A-Z preferente para el procedimiento presenta la fórmula



Se selecciona en particular del grupo que está constituido por 1-(2-aminoetil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(2-amino-2(1)-metiletil)-2,3-diciclohexil-guanidina, 1-(3-aminopropil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(5-amino-4(2)-metilpentil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(6-aminohehil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(6-amino-2,2(4),4-trimetilhexil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(6-amino-3,3(5),5-trimetilhexil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(8-aminooctil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(10-aminodecil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(12-aminododecil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(3-amino-1,5,5-trimetilciclohexilmetil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(3-aminometilciclohexil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(4-aminometilciclohexil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(3-aminometilbencil)-2,3-diciclohexilguanidina, 1-(3-amino-2(4)-metilciclohexil)-2,3-diciclohexil-guanidina, 1-(ω-2-aminopropil-polioxipropileno)-2,3-diciclohexilguanidina con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 400 a 500 g/mol y 1-(ω-3-aminopropil-α-1,3-propilen-poli(dimetilsiloxano))-2,3-diciclohexilguanidina con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 550 a 2.250 g/mol, y los correspondientes compuestos con grupos 2,3-diisopropilo en lugar de grupos 2,3-diciclohexilo.

Tales aminoguanidinas pueden prepararse por su parte en particular a partir de la reacción de al menos una poliamina primaria de fórmula $\text{H}_2\text{N}-\text{A}-\text{NH}_2$ con al menos una carbodiimida de fórmula $\text{R}^5-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^2$, donde R^2 y R^5 presentan los significados descritos.

La reacción se realiza preferentemente a temperatura elevada, dado el caso con presión elevada y dado el caso en presencia de un catalizador. Preferentemente se hacen reaccionar la poliamina primaria y la carbodiimida en la relación molar de aproximadamente 1:1.

Especialmente adecuada como carbodiimida es N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC), N,N'-di-*tert*-butilcarbodiimida, N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) o N-etil-N'-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC), en particular N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC) o N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC). Estos reactivos están disponibles de manera sencilla y pueden hacerse reaccionar bien para dar guanidinas.

Especialmente adecuadas como poliamina primaria de fórmula $\text{H}_2\text{N}-\text{A}-\text{NH}_2$ son aminas habituales en el comercio con dos grupos amino primarios, tal como en particular las siguientes:

- diaminas primarias alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas, en particular etilendiamina, 1,2- o 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3- o 1,4-butanodiamina, 1,3-pentanodiamina (DAMP), 1,5-pentanodiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-neodiamina), 1,6-hexanodiamina, 2,5-dimetil-1,6-hexanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina (TMD), 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,2-, 1,3- o 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metil-ciclohexil)metano, bis(4-amino-3-etilciclohexil)metano, bis(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)metano, bis(4-amino-3-etil-5-metilciclohexil)metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPD), 2- y/o 4-metil-1,3-diaminociclohexano, 1,3- o 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), 1,8-mentanodiamina, 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]undecano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 1,4-bis(aminometil)benceno, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, N,N'-bis(2-aminoetil)piperazina, N,N'-bis(3-aminopropil)piperazina, N,N'-bis(3-aminopropil)metilamina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilamina, N,N'-bis(3-aminopropil)propilamina, N,N'-bis(3-aminopropil)ciclohexilamina, N,N'-bis(3-aminopropil)-2-etilhexilamina, o productos de la doble cianoetilación y posterior reducción de aminas grasas, que están derivadas de ácidos grasos naturales, tal como N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina o N,N-bis(3-aminopropil)seboalquilamina, que puede obtenerse como Triameen® Y12D o Triameen® YT (de Akzo Nobel);
- diaminas primarias alifáticas o cicloalifáticas que contienen grupos éter, en particular bis(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4,7-dioxadecano-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecano-3,10-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, diaminas cicloalifáticas que contienen grupos éter procedentes de la propoxilación y posterior aminación de 1,4-dimetilolciclohexano, que pueden obtenerse en particular como Jeffamine® RFD-270 (de Huntsman), polioxialquilenaminas con un peso molecular promedio en el intervalo de 200 a 500 g/mol, tal como pueden obtenerse en el comercio por ejemplo con el nombre comercial Jeffamine® (de Huntsman), polieteraminas (de BASF) y PC Amine® (de Nitroil), caracterizadas por que éstas llevan grupos terminales 2-aminopropilo o 2-aminobutilo, en particular Jeffamine®

D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® XTJ-582, Jeffamine® HK-511 o Jeffamine® XTJ-566 (todo de Huntsman), o tipos de BASF y Nitroil análogos a esto;

- polialquilenaminas, en particular dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), polietilenpoliamina con 5 a 7 unidades de etilenamina (la denominada "higher ethylenepolyamine", HEPA), dipropilentriamina (DPTA), N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina (N3-amina), N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina (N4-amina), bis-hexametilentriamina (BHMT), N3-(3-aminopentil)-1,3-pentanodiamina, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina o N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina.

De estos se prefieren etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, DAMP, 1,5-pentanodiamina, MPMD, 1,6-hexanodiamina, TMD, 1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, IPD, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 2- y/o 4-metil-1,3-diaminociclohexano, N,N-bis(3-aminopropil)etilamina, N,N-bis(3-aminopropil)etilamina, 1,4-bis(aminoetil)piperazina, 1,4-bis(aminopropil)piperazina, bis-(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-di-oxadecano-1,10-diamina, polioxipropilendiaminas con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 220 a 500 g/mol o α,ω -bis(3-aminopropil)-polidimetilsiloxanos con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 350 a 2.000 g/mol.

Para el procedimiento para la preparación de un compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) se usa además de al menos una amina de fórmula H_2N-A-Z dado el caso al menos otra amina primaria.

La otra amina primaria es en particular una amina con uno o dos o tres grupos amino primarios, que presenta 1 a 30 átomos de C y contiene dado el caso heteroátomos.

Para ello son adecuadas por un lado aminas con un grupo amino primario, tal como en particular

- monoaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas que presentan dado el caso grupos éter, en particular metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, n-butilamina, isobutilamina, sec-butilamina, *terc*-butilamina, n-pentilamina, isopentilamina, 3-metil-2-butilamina, n-hexilamina, n-octilamina, 2-etilhexilamina, n-decilamina, laurilamina, miristilamina, palmitilamina, estearilamina, ciclohexilamina, bencilamina, o aminas grasas derivadas de mezclas de ácidos grasos naturales, tal como por ejemplo cocoalquilamina, alquil- C_{16} - C_{22} -amina, alquilo de soja-amina, oleilamino o seboalquilamina, que puede obtenerse, por ejemplo, con el nombre comercial Armeen® (de Akzo Nobel) o Rofamin® (de Ecogreen Oleochemicals), 2-(dietilamino)etilamina, 2-(diisopropilamino)etilamina, 3-(dimetilamino)propilamina, 3-(dietilamino)propilamina, 1-dietilamino-4-aminopentano, 2-metoxietilamina, 2-etoxietilamina, 2-butoxietilamina, 2-ciclohexiloxietilamina, 2-benciloxietilamina, 3-metoxipropilamina, 3-etoxipropilamina, 3-butoxipropilamina, 3-hexiloxipropilamina, 3-(2-etilhexiloxi)propilamina, 3-ciclohexiloxipropilamina, 3-feniloxipropilamina, 2-(2-metoxietoxi)-etilamina, 3-(2-metoxietoxi)propilamina, 2(4)-metoxifeniletalamina, o polieteraminas, en particular polioxialquilenaminas, en particular tipos que pueden obtenerse en el comercio tal como en particular Jeffamine® XTJ-581, Jeffamine® M-600, Jeffamine® M-1000, Jeffamine® M-2005, Jeffamine® M-2070 (todos de Huntsman), o aminas de alcóxilatos de alcohol graso o alquilfenol tal como en particular Jeffamine® XTJ-247, Jeffamine® XTJ-248, Jeffamine® XTJ-249, Jeffamine® XTJ-435 o Jeffamine® XTJ-436 (todos de Huntsman);
- aminosilanos, en particular 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropildimetoximetilsilano, N-(2-aminoetil)-N'-(3-(trimetoxisilil)propil)etilendiamina, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutildimetoximetilsilano, 4-amino-3-metilbutiltrimetoxisilano, 4-amino-3-metilbutildimetoximetilsilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutildimetoximetilsilano, así como sus análogos con grupos etoxi en lugar de metoxi en el silicio;
- poliorganosiloxanos con un grupo amino primario, tal como en particular α -(3-aminopropil)- ω -alcóxi-poli(dimetilsiloxano) con un peso molecular promedio en el intervalo de 350 a 2.000 g/mol.

De esto se prefiere metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, n-butilamina, isobutilamina, sec-butilamina, *terc*-butilamina, n-hexilamina, n-octilamina, 2-etilhexilamina, ciclohexilamina, bencilamina, 3-(dimetilamino)propilamina, 2-metoxietilamina, 2-(2-metoxietoxi)etilamina, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrióxisilano o α -(3-aminopropil)- ω -alcóxi-poli(dimetilsiloxano) con un peso molecular promedio en el intervalo de 350 a 2.000 g/mol.

Para ello son adecuadas además aminas con dos o tres, en particular dos, grupos amino primarios, tal como en particular las poliaminas ya mencionadas de fórmula $H_2N-A-NH_2$. Estas aminas son adecuadas para la preparación de compuestos de fórmula (III).

Se prefieren MPMD, 1,6-hexanodiamina, TMD, 1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, IPD, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 2- y/o 4-metil-1,3-diaminociclohexano, N,N-bis(3-aminopropil)etilamina, N,N-bis(3-aminopropil)etilamina, 1,4-Bis(2-aminoetil)piperazina, 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina, bis-(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, polioxipropilendiaminas con un peso molecular promedio en el intervalo de

aproximadamente 220 a 500 g/mol o α,ω -bis(3-aminopropil)polidimetilsiloxanos con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 350 a 2.000 g/mol.

Se prefieren especialmente MPMD, 1,6-hexanodiamina, TMD, 1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, IPD, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 2- y/o 4-metil-1,3-diaminociclohexano, polioxipropilendiaminas con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 220 a 500 g/mol o α,ω -bis(3-aminopropil)polidimetilsiloxanos con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 350 a 2.000 g/mol.

En una forma de realización preferente del procedimiento se hace reaccionar una amina de fórmula H_2N-A-Z con formaldehído o un compuesto que libera formaldehído en la relación molar de aproximadamente 1:1. A este respecto se producen compuestos de fórmula (II), en los que X representa -A-Z.

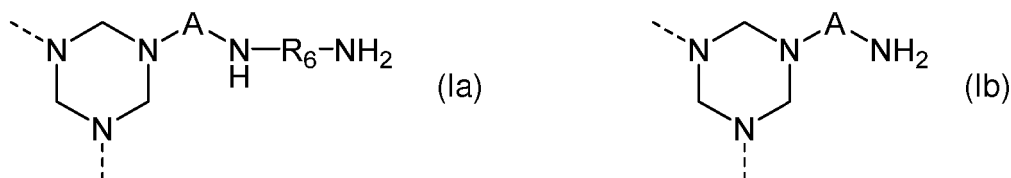
Es posible y puede ser preferente usar a este respecto una mezcla de distintas aminas de fórmula H_2N-A-Z , por ejemplo una mezcla de aminoamidinas y aminoguanidinas, y/o una mezcla, en la que A representa distintos restos, por ejemplo una mezcla que contiene restos polioxipropileno y restos de hidrocarburo sin heteroátomos, o una mezcla que contiene aminas con unidades de siloxano y aminas sin heteroátomos en el resto A.

En otra forma de realización preferente del procedimiento se hace reaccionar una mezcla de amina de fórmula H_2N-A-Z y una amina con solo un grupo amino primario con formaldehído o un compuesto que libera formaldehído de modo que la relación molar entre los grupos amino primarios y formaldehído asciende aproximadamente a 1:1. A este respecto se producen compuestos de fórmula (II), en los que una parte de los restos X no representan -A-Z.

En otra forma de realización preferente del procedimiento se hacen reaccionar al menos una amina de fórmula H_2N-A-Z , al menos una poliamina con dos o tres, en particular dos, grupos amino primarios y dado el caso al menos una amina con solo un grupo amino primario con formaldehído o un compuesto que libera formaldehído, de modo que la relación molar entre los grupos amino primarios y formaldehído asciende aproximadamente a 1:1. A este respecto se producen compuestos de fórmula (III).

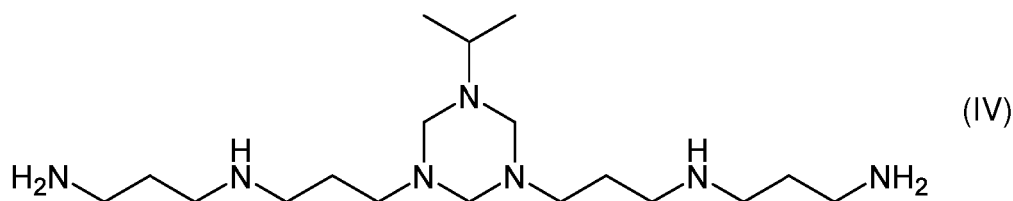
Una posibilidad alternativa de preparar un compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I), consiste en

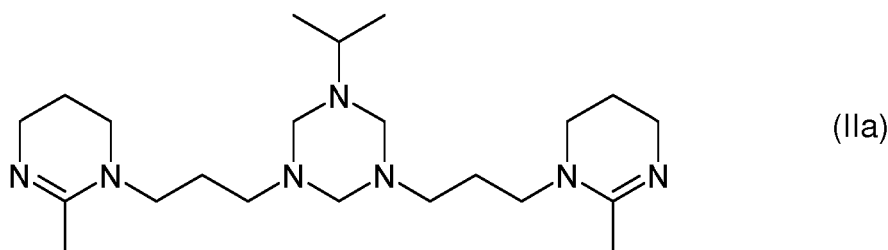
- hacer reaccionar en primer lugar una amina de fórmula $H_2N-A-NH-R_6-NH_2$ o $H_2N-A-NH_2$ con formaldehído o un compuesto que libera formaldehído para dar un compuesto con al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (Ia) o (Ib)



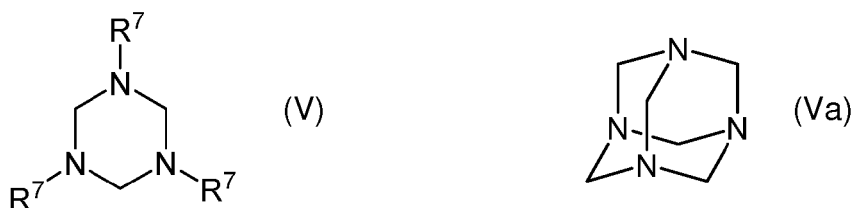
- y hacer reaccionar éste a continuación con el reactivo para la introducción de grupos amidina o guanidina para dar el compuesto deseado que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I).

Esta posibilidad alternativa de la preparación es ventajosa en particular en el caso de amidinas, haciéndose reaccionar por ejemplo un compuesto de hexahidrotiazina de fórmula (IV) con un reactivo adecuado para la introducción de grupos amidina para dar un compuesto de fórmula (IIa).





Otra posibilidad alternativa de preparar un compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I), consiste en que se hace reaccionar al menos una hexahidrotiazina de fórmula (V) o hexametilentriamina de acuerdo con la fórmula (Va)



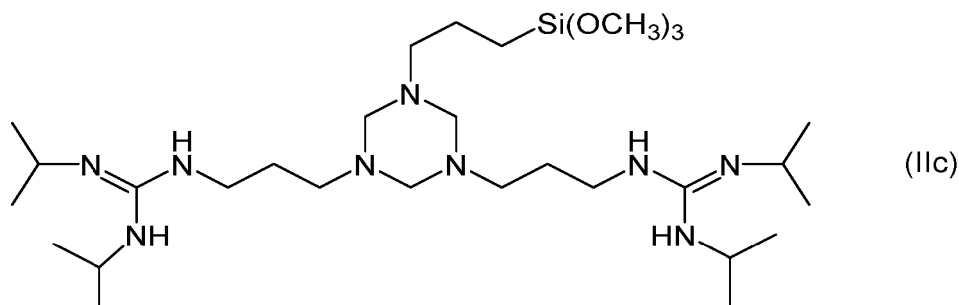
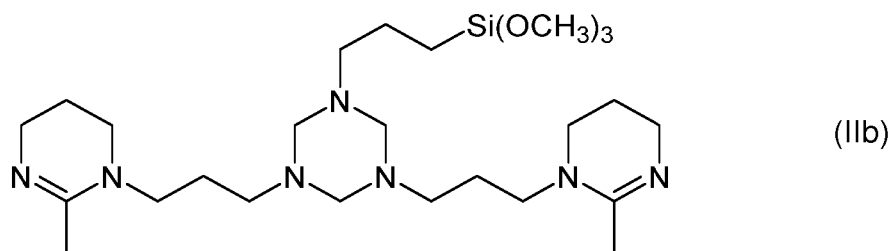
con al menos una amina de fórmula H_2N-A-Z y dado el caso al menos otra amina primaria con transaminación y liberación de amina de fórmula H_2N-R^7 o bien amoníaco, donde R^7 representa un resto alquilo con 1 a 6 átomos de C, en particular representa metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o *terc*-butilo.

La transaminación se realiza preferentemente a temperatura elevada, en particular a una temperatura en el intervalo de 60 a 180 °C. Preferentemente se separa de manera destilativa amina liberada de fórmula H_2N-R^7 o bien amoníaco durante la transaminación de manera continua.

También esta preparación puede realizarse de modo que para la transaminación en lugar de la amina de fórmula H_2N-A-Z se use la correspondiente amina de fórmula $H_2N-A-NH-R_6-NH_2$ o bien $H_2N-A-NH_2$ y los grupos amidina o guanidina se introducen solo tras la transaminación mediante reacción con un reactivo adecuado.

La preparación a través de la transaminación es ventajosa sobre todo en el caso del uso de aminosilanos como amina adicional, dado que a este respecto los grupos silanos no entran en contacto con agua.

En particular los compuestos que contienen grupos silano, tal como por ejemplo los compuestos de fórmula (IIb) o (IIc), se preparan preferentemente a través de transaminación.



El compuesto de fórmula (IIb) por ejemplo se prepara de manera especialmente preferente, transaminándose 1 mol de una hexahidrotiazina de fórmula (V) con 2 mol de DPTA y 1 mol de 3-aminopropiltrimetoxisilano y haciéndose reaccionar el producto obtenido a continuación con un reactivo adecuado para la introducción de grupos amidina, por ejemplo ortoacetato de trimetilo.

5 El compuesto de fórmula (IIc) por ejemplo se prepara de manera especialmente preferente, aminándose 1 mol de una hexahidrotiazina de fórmula (V) con 2 mol de 1-(3-aminopropil)-2,3-diisopropilguanidina y 1 mol de 3-aminopropiltrimetoxisilano.

10 Otro objeto de la invención es el uso del compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) como catalizador para la reticulación de un compuesto funcional. A este respecto, el compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) acelera la reticulación o bien el curado del compuesto funcional o bien el curado de una composición que contiene el compuesto funcional. A través de la elección de los sustituyentes en la unidad de hexahidrotiazina del compuesto que contiene al menos una unidad de
15 hexahidrotiazina de fórmula (I) puede adaptarse de manera óptima éste en su actividad catalítica y su compatibilidad al respectivo compuesto funcional o bien a la respectiva composición que contiene el compuesto funcional, de modo que sea muy miscible y compatible con éste y no tienda a la separación o migración.

20 El compuesto funcional presenta en particular dos o más grupos funcionales, que pueden curarse con humedad o un agente de curado adecuado para dar una estructura polimérica.

Preferentemente, los grupos funcionales se seleccionan del grupo que está constituido por grupos isocianato, grupos silano, grupos epóxido y grupos éster de cianato.

25 Como compuesto funcional es adecuado en particular

- un poliisocianato,
- un polímero que presenta grupos isocianato, en particular un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato,
- 30 - un polímero que presenta grupos silano,
- un compuesto que presenta grupos glicidoxi, en particular una resina epoxídica di- o polifuncional,
- una resina de éster de cianato, o
- un polímero con distintos de estos grupos funcionales, en particular un polímero con grupos isocianato y silano o un polímero con grupos isocianato y epóxido.

35 Un compuesto funcional preferente, para cuya reticulación se usa el compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I), es un poliisocianato o un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato o un polímero que presenta grupos silano.

40 Un poliisocianato adecuado es en particular un diisocianato monomérico, o un oligómero o un polímero o un derivado de un diisocianato monomérico, o una mezcla discrecional de los mismos. Por oligómeros y polímeros se entiende en este sentido homopolímeros y homooligómeros, que están constituidos exclusivamente por partes constituyentes de di- o triisocianato.

45 Los diisocianatos monoméricos adecuados son en particular 2,4- o 2,6-tolilendiisocianato o mezclas discrecionales de estos isómeros (TDI), 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetandiisocianato o mezclas discrecionales de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polimérico o PMDI), 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftalen-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), dianisidindiisocianato (DADI), 1,4-tetrametilendiisocianato, 2-metilpentametil-1,5-diisocianato, 1,6-
50 hexametilendiisocianato (HDI), 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 1,10-decametilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, lisin- o lisinesterdiisocianato, ciclohexan-1,3- o -1,4-diisocianato, 1-metil-2,4- o -2,6-diisocianatociclohexano o mezclas discrecionales de estos isómeros (HTDI o H₆TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), perhidro-2,4'- o -4,4'-difenilmetandiisocianato (HMDI o H₁₂MDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- o 1,4-bis-(isocianatometil)ciclohexano, m- o p-xililendiisocianato (m- o p-XDI), m- o p-tetrametil-1,3- o -1,4-xililendiisocianato (m- o p-TMXDI) o bis-(1-isocianato-1-metiletil)naftaleno.

De esto se prefiere MDI, TDI, IPDI o HDI, en particular MDI.

60 Oligómeros, polímeros o derivados de diisocianatos monoméricos adecuados se derivan en particular de MDI, TDI, HDI o IPDI.

De manera especialmente preferente, el poliisocianato es una forma líquida a temperatura ambiente de MDI, que presenta en particular un alto contenido en 4,4'-difenilmetanodiisocianato. El denominado "MDI líquido" representa
65 en particular o bien un 4,4'-difenilmetandiisocianato fluidificado mediante modificación química parcial - en particular carbodiimidación o bien formación de uretonimina, o es una mezcla, originada de manera dirigida mediante

mezclado o condicionada por el proceso de preparación, de 4,4'-difenilmetandiisocianato con otros isómeros de MDI (2,4'-difenilmetandiisocianato y/o 2,2'-difenilmetandiisocianato) u oligómeros de MDI u homólogos de MDI.

5 Un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato adecuado se obtiene en particular de la reacción de al menos un poliol con una cantidad sobreestequiométrica de al menos un poliisocianato, en particular un diisocianato. La reacción se realiza preferentemente con exclusión de la humedad a una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C, dado el caso en presencia de catalizadores adecuados. El exceso de poliisocianato se selecciona preferentemente de modo que en el polímero de poliuretano quede tras la reacción de todos los grupos hidroxilo un contenido en grupos isocianato libres en el intervalo del 1 al 30 % en peso, preferentemente del 1,5 al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 20 % en peso. Dado el caso puede prepararse el polímero de poliuretano con el uso conjunto de plastificantes o disolventes, donde los plastificantes o disolventes usados no contienen grupos reactivos frente a isocianatos.

15 Los diisocianatos adecuados para ello son en particular MDI, TDI, PMDI, HDI, IPDI, H₁₂MDI, u oligómeros o derivados de estos diisocianatos.

20 Los polioles adecuados para ello son en particular polieterpolioles, preferentemente polioxialquilenpolioles, que son productos de polimerización de óxido de etileno u óxido de 1,2-propileno u óxido de 1,2- o 2,3-butileno u oxetano o tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o varios átomos de hidrógeno activos; poliesterpolioles, preferentemente productos de la policondensación de dioles o trioles con lactonas o ácidos dicarboxílicos o sus ésteres o anhídridos; policarbonatopolioles; copolímeros de bloque con OH terminal con al menos dos bloques distintos con unidades de poliéter, de poliéster o de policarbonato; poliacrilato- o polimetacrilato-polioles; grasas o aceites con funcionalidad polihidroxi, en particular grasas o aceites naturales; o polihidrocarburopolioles tal como por ejemplo poliolefinas con funcionalidad polihidroxi, en particular polibutadienopolioles.

Son adecuados en particular también mezclas de los polioles mencionados. Son adecuados en particular dioles o trioles o mezclas de los mismos.

30 El polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato presenta preferentemente un peso molecular promedio en el intervalo de 350 a 30.000 g/mol, en particular de 1.000 a 15.000 g/mol.

35 De manera especialmente preferente, el compuesto funcional, para cuya reticulación se usa el compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I), es un polímero que presenta grupos silano.

40 El compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) actúa de manera fuertemente catalítica sobre las reacciones de hidrólisis y condensación de polímeros que presentan grupos silano. Un polímero que presenta grupos silano cura rápidamente, por tanto, ya con una cantidad relativamente baja de un compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) como catalizador y es con ello especialmente poco propenso a defectos condicionados por migración tal como separación o exudación y es especialmente económico.

45 El polímero que presenta grupos silano se selecciona en particular del grupo que está constituido por poliorganosiloxanos con grupos silano terminales y polímeros orgánicos que presentan grupos silano, tal como se describen a continuación de manera más exacta.

Un poliorganosiloxano con grupos silano terminales presenta la ventaja de que es especialmente estable frente a agua y luz y especialmente posibilita propiedades flexibles.

50 Un polímero orgánico que presenta grupos silano presenta la ventaja de que éste presenta propiedades de adherencia especialmente buenas sobre una multiplicidad de sustratos y es especialmente económica.

55 Otro objeto de la invención es una composición que puede curarse que contiene al menos un compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) como catalizador. A este respecto, éste acelera la reticulación o bien el curado de la composición.

Preferentemente, la composición que puede curarse contiene grupos funcionales seleccionados de grupos isocianato, grupos silano, grupos epóxido y grupos éster de cianato.

60 De manera especialmente preferente, la composición que puede curarse contiene grupos isocianato y/o grupos silano, en particular grupos silano.

Una composición que puede curarse, que contiene grupos isocianato, se designa también como composición de poliuretano que puede curarse.

65 Preferentemente, la composición que puede curarse contiene al menos un poliisocianato o al menos un polímero de

poliuretano que presenta grupos isocianato o al menos un polímero que presenta grupos silano, tal como se ha descrito anteriormente.

Preferentemente se usa la composición que puede curarse para la adhesión, sellado, aislamiento, revestimiento o acondicionamiento en aplicaciones de construcción e industriales, en particular como adhesivo de elemento de hormigón, adhesivo de fachadas, adhesivo de parquet, adhesivo de perfil de ventanas, adhesivo de anclaje, adhesivo de montaje, adhesivo de carrocería, adhesivo de lunas, adhesivo de elementos tipo sándwich, adhesivo de recubrimiento, adhesivo de laminado, adhesivo de envase, sellante de juntas, junta de suelo, pasta para emplastecer, membrana de obturación, sellante de costura de rebordar o de costura de soldadura, sellado de cavidades, espuma para construcción, espuma para muebles, espuma para filtros, espuma de aislamiento, espuma de aislamiento acústico, espuma para envases, espuma para carrocería, pavimento, revestimiento de suelo, revestimiento de balcón, revestimiento de techo, revestimiento protector de hormigón, revestimiento de aparcamiento, revestimiento de tubo, revestimiento protector frente a la corrosión, revestimiento textil, imprimación, activador o puente adhesivo, o como pieza moldeada, producto semifabricado, lámina o fibra, en particular como almohadas, acolchado, colchón, suela de zapato, amortiguador, elemento de amortiguación, obturación, neumático, rodillo, cojinete, cilindro, cinta transportadora, tubo flexible, carcasa, perfil de ventanas, placa de aislamiento, placa de fabricación de modelos y maquetas, elemento tipo sándwich, cuerpo de material compuesto de fibras, implante, lámina de envase, lámina de recubrimiento o fibra de material textil.

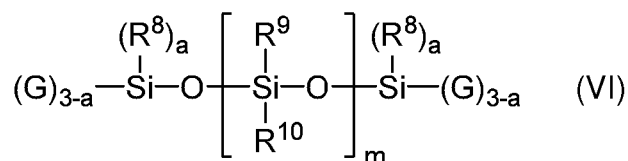
En particular, la composición que puede curarse representa un adhesivo o un sellante o un revestimiento.

De manera especialmente preferente, la composición que puede curarse contiene al menos un polímero que presenta grupos silano, en particular seleccionado del grupo que está constituido por poliorganosiloxanos con grupos silano terminales y polímeros orgánicos que presentan grupos silano.

Una composición de este tipo dispone de una buena estabilidad de almacenamiento sin tendencia a la separación, debido a la baja toxicidad y baja volatilidad del compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) permite una baja clasificación de peligro y posibilita productos de baja emisión y de bajo olor, que curan rápidamente y a este respecto forman un material mecánicamente de alta calidad y estable. Es especialmente ventajoso a este respecto el hecho de que este material apenas tienda a defectos causados por la migración tal como exudación o ensuciamiento del sustrato, a diferencia de las composiciones con catalizadores según el estado de la técnica, tal como por ejemplo DBU o TMG. Las composiciones que contienen aquellos catalizadores conocidos por el estado de la técnica tienden a efectos de migración, lo que puede manifestarse antes del curado mediante separación y tras el curado mediante superficies adhesivas y/o pegajosas y/o ensuciamientos del sustrato. Especialmente los últimos efectos son sumamente indeseados, dado que las superficies adhesivas y pegajosas se ensucian rápidamente y pueden pintarse mal, y las impurezas del sustrato pueden conducir a decoloraciones permanentes.

El polímero que presenta grupos silano es en una forma de realización preferente un poliorganosiloxano con grupos silano terminales.

Un poliorganosiloxano preferente con grupos silano terminales presenta la fórmula (VI),



en donde

R^8 , R^9 y R^{10} independientemente entre sí en cada caso representan un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C,

G representa un resto hidroxilo o representa un resto alcoxi, acetoxi, cetoximato, amido o enoxi con 1 a 13 átomos de C,

a representa 0, 1 o 2, y

m representa un número entero en el intervalo de 50 a aproximadamente 2.500.

R^8 preferentemente representa metilo, vinilo o fenilo.

R^9 y R^{10} preferentemente representan independientemente entre sí en cada caso un resto alquilo con 1 a 5, preferentemente de 1 a 3 átomos de C, en particular representa metilo.

G preferentemente representa un resto hidroxilo o representa un resto alcoxi o cetoximato con 1 a 6 átomos de C, en particular representa un resto hidroxilo, metoxi, etoxi, metiletilcetoximato o metilisobutylcetoximato. De manera especialmente preferente G representa un resto hidroxilo.

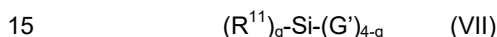
a preferentemente representa 0 o 1, en particular representa 0.

Además se selecciona m preferentemente de modo que el poliorganosiloxano de fórmula (VI) presenta a temperatura ambiente una viscosidad en el intervalo de 100 a 500.000 mPa·s, en particular de 1.000 a 100.000 mPa·s.

- 5 Los poliorganosiloxanos de fórmula (VI) pueden manipularse bien y reticulan con humedad y/o agentes reticuladores de silano para dar polímeros de silicona sólidos con propiedades elásticas.

Los poliorganosiloxanos de fórmula (VI) adecuados que pueden obtenerse comercialmente pueden obtenerse, por ejemplo, de Wacker, Momentive Performance Materials, GE Advanced Materials, Dow Corning, Bluestar Silicones o Shin-Etsu.

10 Preferentemente, la composición contiene de manera adicional al poliorganosiloxano con grupos silano terminales un agente reticulador de silano, en particular un silano de fórmula (VII),



en donde

20 R^{11} representa un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C, G' representa un resto hidroxilo o representa un resto alcoxi, acetoxi, cetoximato, amido o enoxi con 1 a 13 átomos de C, y q representa un valor de 0, 1 o 2, en particular representa 0 o 1.

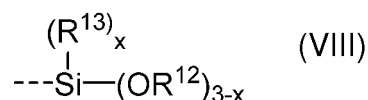
Los silanos de fórmula (VII) especialmente adecuados son metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, viniltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltris(metiletilcetoximo)-silano, viniltris(metiletilcetoximo)silano o metiltris(isobutylcetoximo)-silano.

El polímero que presenta grupos silano es en otra forma de realización preferente un polímero orgánico que presenta grupos silano, en particular una poliolefina, poliéter, poliéster, poliamida, poli(met)acrilato o una forma mista de estos polímeros, que en cada caso lleva uno o preferentemente varios grupos silano. Los grupos silano pueden encontrarse lateralmente en la cadena o de manera terminal y están unidos a través de un átomo de C al polímero orgánico.

De manera especialmente preferente, el polímero orgánico que presenta grupos silano es una poliolefina que presenta grupos silano o un poliéter que presenta grupos silano o un poliéster que presenta grupos silano o un poli(met)acrilato que presenta grupos silano o una forma mixta de estos polímeros.

De la manera más preferente, el polímero orgánico que presenta grupos silano es un poliéter que presenta grupos silano.

40 El polímero orgánico que presenta grupos silano presenta como grupos silano preferentemente grupos alcoxisilano, en particular grupos alcoxisilano de fórmula (VIII),



45 en donde

R^{12} representa un resto de hidrocarburo monovalente, lineal o ramificado con 1 a 5 átomos de C, en particular representa metilo, etilo o isopropilo,

50 R^{13} representa un resto de hidrocarburo monovalente, lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C, en particular representa metilo, y x representa un valor de 0 o 1 o 2, preferentemente representa 0 o 1, en particular representa 0.

De manera especialmente preferente, R^{12} representa metilo o etilo.

55 Se prefieren especialmente grupos trimetoxisilano, grupos dimetoximetilsilano o grupos triethoxisilano.

A este respecto, los grupos metoxisilano presentan la ventaja de que son especialmente reactivos y reticulan rápidamente, y los grupos etoxisilano presentan la ventaja de que son especialmente estables en almacenamiento y durante la reticulación liberan poco etanol tóxico.

60 El polímero orgánico que presenta grupos silano presenta en promedio preferentemente de 1,3 a 4, en particular de 1,5 a 3, de manera especialmente preferente de 1,7 a 2,8, grupos silano por molécula. Los grupos silano son

preferentemente terminales.

El polímero orgánico que presenta grupos silano presenta preferentemente un peso molecular promedio en el intervalo de 1.000 a 30.000 g/mol, en particular de 2.000 a 20.000 g/mol.

5 El polímero orgánico que presenta grupos silano presenta preferentemente un peso equivalente de silano de 300 a 25.000 g/eq, en particular de 500 a 15.000 g/eq.

10 El polímero orgánico que presenta grupos silano puede encontrarse sólido o líquido a temperatura ambiente. Preferentemente, éste es líquido a temperatura ambiente.

15 En la mayoría de los casos preferentemente se trata en el caso del polímero orgánico que presenta grupos silano de un poliéter que presenta grupos silano líquido a temperatura ambiente, siendo los grupos silano en particular grupos dialcoxisilano y/o grupos trialcóxisilano, de manera especialmente preferente grupos trimetoxisilano o grupos trietoxisilano.

El experto conoce procedimientos para la preparación de poliéteres que presentan grupos silano.

20 En un procedimiento preferente, los poliéteres que presentan grupos silano pueden obtenerse a partir de la reacción de poliéteres que contienen grupos alilo con hidrosilanos, dado el caso con alargamiento de la cadena con, por ejemplo, diisocianatos.

25 En otro procedimiento preferente, los poliéteres que presentan grupos silano pueden obtenerse a partir de la copolimerización de óxidos de alquileo y epoxisilanos, dado el caso con alargamiento de la cadena con, por ejemplo, diisocianatos.

En otro procedimiento preferente, los poliéteres que presentan grupos silano pueden obtenerse a partir de la reacción de polieterpolioles con isocianatosilanos, dado el caso con alargamiento de la cadena con diisocianatos.

30 En otro procedimiento preferente, los poliéteres que presentan grupos silano pueden obtenerse a partir de la reacción de poliéteres que presentan grupos isocianato, en particular poliéteres de uretano con NCO terminal a partir de la reacción de polieterpolioles con una cantidad sobreestequiométrica de poliisocianatos, con aminosilanos, hidroxisilanos o mercaptosilanos. Los poliéteres que presentan grupos silano de este procedimiento se prefieren especialmente. Este procedimiento permite el uso de una pluralidad de materiales de partida económicos, comercialmente muy disponibles, con lo que pueden obtenerse distintas propiedades de polímero, por ejemplo una alta extensibilidad, una alta resistencia, un bajo módulo de elasticidad, un bajo punto de transición vítrea o una alta resistencia a la intemperie.

40 De manera especialmente preferente, el poliéter que presenta grupos silano puede obtenerse a partir de la reacción de poliéteres de uretano con NCO terminal con aminosilanos o hidroxisilanos. Los poliéteres de uretano con NCO terminal adecuados pueden obtenerse a partir de la reacción de polieterpolioles, en particular polioxialquilendíoles o polioxialquilentríoles, preferentemente polioxipropilendíoles o polioxipropilentríoles, con una cantidad sobreestequiométrica de poliisocianatos, en particular diisocianatos.

45 Preferentemente se realiza la reacción entre el poliisocianato y el polieterpoliol con exclusión de la humedad a una temperatura de 50 °C a 160 °C, dado el caso en presencia de catalizadores adecuados, dosificándose el poliisocianato de modo que sus grupos isocianato estén presentes en exceso estequiométrico en la relación con respecto a los grupos hidroxilo del poliol. En particular se selecciona el exceso de poliisocianato de modo que en el uretano-poliéter resultante quede tras la reacción de todos los grupos hidroxilo un contenido en grupos isocianato libres del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,3 al 3 % en peso.

50 Los diisocianatos preferentes se seleccionan del grupo que está constituido por HDI, IPDI, TDI y MDI. Se prefieren especialmente IPDI o TDI. En la mayoría de los casos se prefiere IPDI. Con ello se obtienen poliéteres que presentan grupos silano con resistencia a la luz especialmente buena.

60 Especialmente adecuados como polieterpolioles son polioxialquilendíoles o polioxialquilentríoles con un grado de insaturación inferior a 0,02 meq/g, en particular inferior a 0,01 meq/g, y un peso molecular promedio en el intervalo de 400 a 25.000 g/mol, en particular de 1.000 a 20.000 g/mol.

Además de los polieterpolioles pueden usarse proporcionalmente también otros polioles, en particular poliacrilatopolioles, así como díoles o tríoles de bajo peso molecular.

65 Los aminosilanos adecuados para la reacción con un uretano-poliéter con NCO terminal son aminosilanos primarios y secundarios. Se prefieren 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-amino-3-metilbutiltrimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, N-butil-3-

aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, aductos de aminosilanos primarios tal como 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano o N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y aceptores de Michael tal como acrilonitrilo, ésteres de ácido (met)acrílico, amidas de ácido (met)acrílico, diésteres de ácido maleico o ácido fumárico, diésteres de ácido citracónico o diésteres de ácido itacónico, en particular N-(3-trimetoxisililpropil)aminosuccinato de dimetilo o de dietilo. Igualmente son adecuados análogos de los aminosilanos mencionados con grupos etoxi- o isopropoxi en lugar de los grupos metoxi en el silicio.

Los hidroxisilanos adecuados para la reacción con un uretano-poliéter con NCO terminal pueden obtenerse en particular a partir de la adición de aminosilanos a lactonas o a carbonatos cíclicos o a láctidos.

Los aminosilanos adecuados para ello son en particular 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano, 4-amino-3-metilbutiltrimetoxisilano, 4-amino-3-metilbutiltriethoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltriethoxisilano, 2-aminoetiltrimetoxisilano o 2-aminoetiltriethoxisilano. Se prefieren especialmente 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano o 4-amino-3,3-dimetilbutiltriethoxisilano.

Como lactonas son adecuadas en particular γ -valerolactona, γ -octalactona, δ -decalactona o ϵ -decalactona, en particular γ -valerolactona.

Como carbonatos cíclicos son adecuados en particular 4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona, 4,4-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona o 4-(fenoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona.

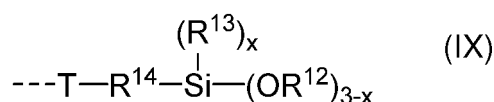
Como láctidos son adecuados en particular 1,4-dioxan-2,5-diona (láctido de ácido 2-hidroxiacético, también denominado "glicólido"), 3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona (láctido de ácido láctico, también denominado "láctido") o 3,6-difenil-1,4-dioxan-2,5-diona (láctido de ácido mandélico).

Los hidroxisilanos preferentes, que se obtienen de esta manera, son N-(3-trietoxisililpropil)-2-hidroxiopropanoamida, N-(3-trietoxisililpropil)-4-hidroxipentanoamida, N-(3-trietoxisililpropil)-4-hidroxi octanoamida, N-(3-trietoxisililpropil)-5-hidroxidecanoamida, N-(3-trietoxisililpropil)-2-hidroxi propilcarbamato y los correspondientes silanos con grupos metoxi en lugar de etoxi.

Además, los hidroxisilanos adecuados pueden obtenerse también a partir de la adición de aminosilanos a epóxidos o a partir de la adición de aminas a epoxisilanos. Los hidroxisilanos preferentes, que se obtienen de esta manera, son 2-morfolino-4(5)-(2-trimetoxisililetil)ciclohexan-1-ol, 2-morfolino-4(5)-(2-trietoxisililetil)ciclohexan-1-ol o 1-morfolino-3-(3-trietoxisilil)propoxi)propan-2-ol.

Como poliéter que presenta grupos silano son adecuados también productos que pueden obtenerse comercialmente, en particular los siguientes: MS Polymer™ (de Kaneka Corp.; en particular los tipos S203H, S303H, S227, S810, MA903 y S943); MS Polymer™ o bien Silyl™ (de Kaneka Corp.; en particular los tipos SAT010, SAT030, SAT200, SAX350, SAX400, SAX725, MAX450, MAX951); Excestar® (de Asahi Glass Co. Ltd.; en particular los tipos S2410, S2420, S3430, S3630); SPUR+* (de Momentive Performance Materials; en particular los tipos 1010LM, 1015LM, 1050MM); Vorasil™ (de Dow Chemical Co.; en particular los tipos 602 y 604); Desmoseal® (de Covestro AG; en particular los tipos S XP 2458, S XP 2636, S XP 2749, S XP 2774 y S XP 2821), TEGOPAC® (de Evonik Industries AG; en particular los tipos Seal 100, Bond 150, Bond 250), Polymer ST (de Hanse Chemie AG/Evonik Industries AG, en particular los tipos 47, 48, 61, 61LV, 77, 80, 81); Geniosil® STP (de Wacker Chemie AG; en particular los tipos E10, E15, E30, E35).

Los polímeros orgánicos que presentan grupos silano especialmente preferentes presentan grupos terminales de fórmula (IX),



en donde

R^{14} representa un resto de hidrocarburo divalente, lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, que presenta dado el caso proporciones cíclicas y/o aromáticas y dado el caso uno o varios heteroátomos, en particular uno o varios átomos de nitrógeno,

T representa un resto divalente seleccionado de -O-, -S-, -N(R¹⁵)-, -O-CO-N(R¹⁵)-, -N(R¹⁵)-CO-O- y -N(R¹⁵)-CO-N(R¹⁵)-,

donde R^{15} representa un resto hidrógeno o representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de C, que dado el caso presenta proporciones cíclicas, y que dado el caso presenta un grupo alcóxilisilano, éter o éster de ácido carboxílico, y

R¹², R¹³ y x presentan los significados ya mencionados.

Preferentemente, R¹⁴ representa 1,3-propileno o representa 1,4-butileno, pudiendo estar sustituido butileno con uno o dos grupos metilo.

5

De manera especialmente preferente, R¹⁴ representa 1,3-propileno.

Preferentemente, el compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) en la composición que puede curarse está presente en una cantidad tal que la concentración de grupos amidina y/o guanidina con respecto a la cantidad del polímero funcional se encuentre en el intervalo de 0,1 a 50 mmol/100 g, preferentemente de 0,2 a 50 mmol/100 g, en particular de 0,5 a 20 mmol/100 g.

10

Una composición de este tipo presenta una buena capacidad de almacenamiento y un curado rápido.

Adicionalmente al compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I), la composición puede contener otros catalizadores, que catalizan en particular la reticulación de grupos isocianato y/o grupos silano. Como otros catalizadores son adecuados en particular compuestos de metal y/o compuestos de nitrógeno o fósforo básicos.

15

Los compuestos de metal adecuados son en particular compuestos de estaño, titanio, zirconio, aluminio o cinc, en particular compuestos de diorganoestaño(IV) tal como en particular diacetato de dibutilestaño(IV), dilaurato de dibutilestaño(IV), dineodecanoato de dibutilestaño(IV) o bis(acetilacetato) de dibutilestaño(IV) y dilaurato de dioctilestaño(IV), así como complejos de titanio(IV) o zirconio(IV) o aluminio(III) o cinc(II) con en particular ligandos alcoxi, carboxilato, 1,3-dicetonato, 1,3-cetoesterato o 1,3-cetoamidato.

20

Los compuestos de nitrógeno o fósforo básicos adecuados son en particular imidazoles, piridinas, bases de fosfazeno o preferentemente aminas, otras hexahidrotiazinas, biguanidas, otras guanidinas u otras amidinas.

25

Las aminas adecuadas son en particular alquil-, cicloalquil- o aralquilaminas tal como trietilamina, triisopropilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, *terc*-butilamina, 3-metil-1-butilamina, 3-metil-2-butilamina, dibutilamina, tributilamina, hexilamina, dihexilamina, ciclohexilamina, diciticlohexilamina, dimetilciclohexilamina, bencilamina, dibencilamina, dimetilbencilamina, octilamina, 2-etilhexilamina, di-(2-etilhexil)amina, laurilamina, N,N-dimetil-laurilamina, estearilamina, N,N-dimetil-estearilamina; aminas grasas derivadas de mezclas de ácidos grasos naturales; diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas tal como etilendiamina, butanodiamina, hexametilendiamina, dodecanodiamina, neopentanodiamina, 2-metilpentametilendiamina (MPMD), 2,2(4),4-trimetilhexametilendiamina (TMD), isoforondiamina (IPD), 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2.2.1]heptano (NBDA), 1,3-xililendiamina (MXDA), N,N'-di(*terc*-butil)etilendiamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilpropilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexametilendiamina, 3-(dimetilamino)propilamina, 3-(metilamino)propilamina, 3-(ciclohexilamino)propilamina, piperazina, N-metilpiperazina, N,N'-dimetilpiperazina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), poliaminas grasas tal como N-cocoalquil-1,3-propanodiamina; polialquilaminas tal como dietilentriamina, dipropilentiamina, trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentametilenhexamina (PEHA), 3-(2-aminoetil)-aminopropilamina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, N-(3-aminopropil)-N-metilpropanodiamina, bis(3-dimetilaminopropil)amina, N-(3-dimetilaminopropil)-1,3-propilendiamina, N-(2-aminoetil)piperazina (N-AEP), N-(2-aminopropil)piperazina, N,N'-di-(2-aminoetil)piperazina, 1-metil-4-(2-dimetilaminoetil)piperazina, N,N,N',N''-pentametildietilentriamina, N,N,N',N''-pentametildipropilentiamina, polietileniminas, que pueden obtenerse por ejemplo con los nombres comerciales Lupasol® (de BASF) y Epomin® (de Nippon Shokubai); éteraminas tal como en particular 2-metoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-metoxipropilamina, 3-etoxipropilamina, 3-(2-etilhexiloxi)propilamina, 3-(2-metoxietoxi)propilamina, morfolina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 2-aminoetilmorfolina, bis(2-aminoetil)éter, bis(dimetilaminoetil)éter, bis(morfolinoetil)éter (DMDEE), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4,7-dioxadecano-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecano-3,10-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina o glicoles con 2-aminopropilo terminal, tal como pueden obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Jeffamin® (de Huntsman); aminoalcoholes, tal como en particular etanolamina, isopropanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, N-butileanolamina, diglicolamina, N,N-dietileanolamina, N-metildietanolamina, N-metildiisopropanolamina, N,N,N'-trimetilaminoetileanolamina, N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanolamina o aductos de mono- y poliaminas con epóxidos o diepóxidos; aminas que contienen grupos fenol, tal como en particular productos de condensación de fenoles, aldehídos y aminas (las denominadas bases de Mannich y fenalcaminas) tal como en particular 2-(dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol o polímeros de fenol, formaldehído y N,N-dimetil-1,3-propanodiamina así como fenalcaminas que pueden obtenerse en el comercio con los nombre comerciales Cardolite® (de Cardolite), Aradur® (de Huntsman) y Beckopox® (de Cytec); poliaminas que contienen grupos amida, las denominadas poliamidoaminas, tal como pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo con los nombres comerciales Versamid® (de Cognis), Aradur® (de Huntsman), Euretek® (de Huntsman) o Beckopox® (de Cytec); o aminosilanos, tal como en particular 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina o sus análogos con grupos etoxi en lugar de

55

60

65

grupos metoxi en el átomo de silicio.

Otras hexahidrotiazinas adecuadas son en particular 1,3,5-hexahidrotiazina, 1,3,5-trimetilhexahidrotiazina o 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)-hexahidrotiazina.

Las biguanidas adecuadas son en particular biguanida, 1-butilbiguanida, 1,1-dimetilbiguanida, 1-butilbiguanida, 1-fenilbiguanida o 1-(o-tolil)biguanida (OTBG).

Otras guanidinas adecuadas son en particular 1-butilguanidina, 1,1-dimetilguanidina, 1,3-dimetilguanidina, 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), 2-(3-(trimetoxisilil)propil)-1,1,3,3-tetrametilguanidina, 2-(3-(metildimetoxisilil)-propil)-1,1,3,3-tetrametilguanidina, 2-(3-(trietoxisilil)propil)-1,1,3,3-tetrametilguanidina, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-ciclohexil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1-fenilguanidina, 1-(o-tolil)guanidina (OTG), 1,3-difenilguanidina, 1,3-di(o-tolil)guanidina o 2-guanidinobencimidazol.

Otras amidinas adecuadas son en particular 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), 6-dibutilamino-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 6-dibutilamino-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, N,N'-di-n-hexilacetamidina (DHA), 2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 1,2-dimetil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 2,5,5-trimetil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, N-(3-trimetoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol o N-(3-trietoxi-sililpropil)-4,5-dihidroimidazol.

Además, la composición puede contener como co-catalizador un ácido, en particular un ácido carboxílico. Se prefieren ácidos carboxílicos alifáticos tal como ácido fórmico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido 2-etil-2,5-dimetilcaprónico, ácido 2-etilhexanoico, ácido neodecanoico, mezclas de ácidos grasos procedentes de la saponificación de grasas y aceites naturales o ácidos di- y policarboxílicos, en particular ácidos poli(met)acrílicos.

La composición, en una forma de realización preferente, está esencialmente libre de compuestos de organoestaño. Las composiciones libres de organoestaño son ventajosas con respecto a la protección de la salud y protección del medio ambiente. En particular, el contenido en estaño de la composición que puede curarse asciende a menos del 0,1 % en peso, en particular a menos del 0,05 % en peso.

La composición contiene, en otra forma de realización preferente, una combinación de al menos un compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) y al menos un compuesto de organoestaño, en particular un compuesto de diorganoestaño(IV) tal como los mencionados anteriormente. Una composición de este tipo presenta ya con un contenido en estaño bajo, una alta velocidad de curado, lo que es ventajoso por motivos toxicológicos y ecológicos.

En una forma de realización, la composición contiene además del compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) adicionalmente al menos un organotitanato. Una combinación de un compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) y un organotitanato presenta una actividad catalítica especialmente alta. Debido a ello se posibilita un curado rápido con una cantidad de uso proporcionalmente baja de organotitanato.

Como organotitanato son adecuados en particular compuestos de complejo de titanio(IV). Los organotitanatos preferentes se seleccionan en particular de

- compuestos de complejo de titanio(IV) con dos ligandos de 1,3-dicetonato, en particular 2,4-pentanodionato (=acetilacetato), y dos ligandos alcoholato;
- compuestos de complejo de titanio(IV) con dos ligandos de 1,3-cetoesterato, en particular acetoacetato de etilo, y dos ligandos alcoholato;
- compuestos de complejo de titanio(IV) con uno o varios ligandos de aminoalcoholato, en particular trietanolamina o 2-((2-aminoetil)amino)etanol, y uno o varios ligandos de alcoholato;
- compuestos de complejo de titanio(IV) con cuatro ligandos de alcoholato (ortotitanatos);
- así como organotitanatos de condensación superior, en particular tetrabutanolato de titanio(IV) oligomérico, también designado como poli(titanato de butilo);

siendo adecuados como ligandos de alcoholato en particular isobutoxi, n-butoxi, isopropoxi, etoxi y 2-etilhexoxi.

En particular son adecuados los tipos que pueden obtenerse comercialmente Tyzor® AA, GBA, GBO, AA-75, AA-65, AA-105, DC, BEAT, BTP, TE, TnBT, KTM, TOT, TPT o IBAY (todos de Dorf Ketel); Tytan PBT, TET, X85, TAA, ET, S2, S4 o S6 (todos de Borica Company Ltd.) y Ken-React® KR® TTS, 7, 9QS, 12, 26S, 33DS, 38S, 39DS, 44, 134S, 138S, 133DS, 158FS o LICA® 44 (todos de Kenrich Petrochemicals).

Los organotitanatos muy especialmente adecuados se seleccionan de bis(acetoacetato de etilo)diisobutoxi-titanio(IV) (que puede obtenerse comercialmente por ejemplo como Tyzor® IBAY de Dorf Ketel), bis(etilacetoacetato)diisopropoxi-titanio(IV) (que puede obtenerse comercialmente por ejemplo como Tyzor® DC de

Dorf Ketol), bis(acetilacetato)diisopropoxi-titanio(IV), bis(acetilacetato)diisobutoxi-titanio(IV), tris(oxietil)-amin-isopropoxi-titanio(IV), bis[tris(oxietil)amin]diisopropoxititanio(IV), bis(2-etilhexan-1,3-dioxi)-titanio(IV), tris[2-((2-aminoetil)amino)etoxi]etoxi-titanio(IV), bis(neopentil(dialil)oxi)-dietoxi-titanio(IV), tetra(isopropoxi)titanato, tetra(n-butoxi)titanato, tetra(2-etilhexiloxi)titanato y poli(titanato de butilo). Lo más preferentemente son bis(acetoacetato de etilo)diisobutoxi-titanio(IV) o bis(acetoacetato de etilo)diisopropoxititanio(IV).

La composición que puede curarse contiene preferentemente al menos otra parte constituyente seleccionada del grupo que está constituido por cargas, plastificantes, aditivos de reología, agentes de secado, agentes adhesivos y agentes reticuladores. De manera especialmente preferente, ésta contiene una combinación discrecional de varias de estas partes constituyentes.

Las cargas adecuadas son en particular cargas inorgánicas u orgánicas, en particular carbonatos de calcio naturales, molidos o precipitados, que dado el caso están revestidos con ácidos grasos, en particular ácido esteárico, barita (espato pesado), talcos, harinas de cuarzo, arena de cuarzo, dolomitas, wollastonitas, caolines, caolines calcinados, mica (silicato de potasio-aluminio), tamices moleculares, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, hidróxido de magnesio, ácidos silícicos incluyendo ácidos silícicos altamente dispersados de procesos de pirólisis, hollín preparado industrialmente, grafito, polvo de metal tal como aluminio, cobre, hierro, plata o acero, polvo de PVC o esferas huecas.

Los plastificantes adecuados son en particular polidialquilsiloxanos con trialquilsililo terminal, preferentemente polidimetilsiloxanos con trimetilsililo terminal, en particular con viscosidades en el intervalo de 10 a 1.000 mPa·s, o correspondientes compuestos, en los que algunos de los grupos metilo se han sustituido por otros grupos orgánicos, en particular grupos fenilo, vinilo o trifluoropropilo, los denominados plastificantes reactivos en forma de polisiloxanos monofuncionales, o sea reactivos de manera unilateral, ésteres de ácido carboxílico tal como ftalatos, en particular ftalato de dioctilo, ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de bis(3-propilheptilo), ftalato de diisononilo o ftalato de diisodecilo, diéster de ácido orto-ciclohexanodicarboxílico, en particular 1,2-ciclohexanodicarboxilato de diisononilo, adipatos, en particular adipato de dioctilo, adipato de bis(2-etilhexilo), azelatos, en particular azelato de bis(2-etilhexilo), sebacatos, en particular sebacato de bis(2-etilhexilo) o sebacato de diisononilo, polioles, en particular polioxialquilenpolioles o poliésterpolioles, glicoléteres, ésteres orgánicos de ácido fosfórico o sulfónico, amidas de ácido sulfónico, polibutenos o ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos derivados de grasas o aceites naturales, también denominados "biodiésel", siendo especialmente adecuados plastificantes que contienen grupos siloxano para polímeros que presentan grupos silano en forma de poliorganosiloxanos.

Los aditivos de reología adecuados son en particular agentes espesantes, en particular silicatos estratificados tal como bentonitas, derivados de aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas, poliuretanos, compuestos de urea, ácidos silícicos pirogénicos, éteres de celulosa o polioxietilenos modificados de manera hidrófoba.

Los agentes de secado adecuados son en particular tetraetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano u organoalcóxidosilanos, que presentan en la posición α con respecto al grupo silano un grupo funcional, en particular N-(metildimetoxisililmetil)-O-metil-carbamato, (metacriloximetil)silanos, metoximetilsilanos, ésteres de ácido ortofórmico, óxido de calcio, tamices moleculares, isocianatos altamente reactivos tal como isocianato de p-tosilo, diisocianatos monoméricos o mono-oxazolidinas tal como Incozol® 2 (de Incorez), en particular viniltrimetoxisilano o viniltriethoxisilano.

Los agentes adhesivos y/o agentes reticuladores adecuados son en particular aminosilanos tal como en particular 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropildimetoximetilsilano, N-(2-aminoetil)-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina o sus análogos con grupos etoxi en lugar de grupos metoxi, además N-fenil-, N-ciclohexil- o N-alquilaminosilanos, mercaptosilanos, epoxisilanos, (met)acrilosilanos, anhídridosilanos, carbamatosilanos, alquilsilanos o iminosilanos, formas oligoméricas de estos silanos, aductos de aminosilanos primarios con epoxisilanos o (met)acrilosilanos o anhídridosilanos, alquilsilsesquioxanos con funcionalidad amino, en particular metilsilsesquioxano con funcionalidad amino o propilsilsesquioxano con funcionalidad amino. En particular son adecuados 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano o 3-ureidopropiltrimetoxisilano, o formas oligoméricas de estos silanos.

En una forma de realización preferente, la composición contiene al menos un agente de secado y al menos un agente adhesivo y/o agente reticulador.

En una forma de realización preferente, la composición no contiene ftalatos como plastificantes. Tales composiciones son toxicológicamente ventajosas y presentan dado el caso menos problemas con efectos de migración.

Para el caso de que la composición contenga un poliisocianato y/o un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato, está presente adicionalmente de manera preferente al menos un compuesto polifuncional reactivo frente a grupos isocianato, tal como en particular

- uno o varios polioles, en particular los polioles mencionados como adecuados para la preparación de un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato. Se prefieren polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles, poli(met)acrilatopolioles o polibutadienopolioles. Se prefieren especialmente polieterpolioles, en particular polioxipropileno-polioles y/o polioxipropileno-polioles con óxido de etileno terminal. Se prefieren polioles con un peso molecular promedio en el intervalo de 400 a 10.000 g/mol, en particular de 500 a 6.000 g/mol. Se prefieren polioles con una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 1,6 a 4, en particular de 1,8 a 3, de manera especialmente preferente de 2,2 a 3. Igualmente son adecuados polieterpolioles con partículas de polímero dispersadas en los mismos, en particular aquellos con partículas de estireno-acrilonitrilo (SAN) o partículas de poliurea o bien de polihidrazodicarbonamida (PHD).
- agentes alargadores de la cadena, en particular 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,3-ciclohexandimetanol, 1,4-ciclohexandimetanol, dietilenglicol o trietilenglicol;
- aminoalcoholes, en particular 2-aminoetanol, 2-(2-aminoetoxi)etanol o 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexanol o derivados de los mismos que presentan grupos éter, éster o uretano;
- compuestos que presentan grupos amino bloqueados, en particular aldiminas, cetiminas, enaminas, oxazolidinas, imidazolidinas o hexahidropirimidinas;
- o poliaminas.

La composición puede contener otras partes constituyentes, en particular los siguientes coadyuvantes y aditivos:

- pigmentos, en particular dióxido de titanio u óxidos de hierro;
- colorantes;
- estabilizadores frente a la oxidación, calor, luz o radiación UV;
- resinas naturales, grasas o aceites tal como colofonio, goma laca, aceite de linaza, aceite de ricino o aceite de soja;
- polímeros no reactivos, tal como en particular homo- o copolímeros de monómeros insaturados, en particular del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo o (met)acrilatos de alquilo, en particular polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliisobutilenos, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) o poli- α -olefinas atácticas (APAO);
- sustancias ignífugas, en particular las cargas ya mencionadas hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio, o en particular ésteres de ácido fosfórico orgánicos tal como en particular fosfato de trietilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de tris(1,3-dicloro-2-propilo), fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tris(2-etilhexilo), fosfato de tris(cloroisopropilo), fosfato de tris(cloropropilo), fosfato de trifenilo isopropilado, fosfatos de mono-, bis- o tris(isopropilfenilo) de distinto grado de isopropilación, resorcinol-bis(difenilfosfato), bis(difenilfosfato) de bisfenol-A o polifosfatos de amonio;
- fibras, en particular fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de metal, fibras de cerámica o fibras de plástico tal como fibras de poliamida o fibras de polietileno;
- sustancias de superficie activa, en particular agentes humectantes, agentes de nivelación, agentes de desaireación o agentes desespumantes;
- disolventes;
- biocidas, en particular algicidas, fungicidas o sustancias que inhiben el crecimiento de hongos;

así como otras sustancias usadas habitualmente en composiciones que pueden curarse.

Puede ser práctico secar química o físicamente ciertas partes constituyentes antes del mezclado en la composición.

La composición se prepara y se conserva preferentemente con exclusión de la humedad. Normalmente es ésta estable en almacenamiento en un envase o disposición adecuados, tal como en particular un cartucho, una botella, un bote, una bolsa, un cubo, un barril o una barrica, con exclusión de la humedad.

La composición puede encontrarse en forma de una composición de un solo componente o en forma de una composición de múltiples componentes, en particular de dos componentes.

Como "de un solo componente" se designa en el presente documento una composición, en la que todas las partes constituyentes de la composición se almacenan mezcladas en el mismo recipiente y que puede curarse con humedad.

Como "de dos componentes" se designa en el presente documento una composición, en la que las partes constituyentes de la composición se encuentran en dos componentes distintos, que se almacenan en recipientes separados uno de otro. Solo poco antes o durante la aplicación de la composición se mezclan entre sí los dos componentes, después de lo cual cura la composición mezclada, dado el caso con acción de la humedad.

Para el caso de que la composición contenga un poliisocianato y/o un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato, ésta es preferentemente de dos componentes. A este respecto, el un componente contiene el poliisocianato y/o el polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato y el otro componente contiene el

compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) y adicionalmente al menos un compuesto polifuncional reactivo frente a grupos isocianato.

5 Para el caso de que la composición contenga un polímero orgánico que presenta grupos silano, ésta es preferentemente de un solo componente.

10 Para el caso de que la composición contenga un poliorganosiloxano con grupos silano terminales, ésta es preferentemente de un solo componente, también designada como RTV-1, o de dos componentes, también designado como RTV-2. En el caso de una composición RTV-2, el poliorganosiloxano con grupos silano terminales es preferentemente una parte constituyente del primer componente y un agente reticulador de silano, en particular un silano de fórmula (VIII), es preferentemente una parte constituyente del segundo componente. El compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) puede estar contenido a este respecto en el primer y/o en el segundo componente.

15 Un segundo componente o dado el caso otros componentes se mezcla o se mezclan con el primer componente antes o durante la aplicación, en particular a través de una mezcladora estática o a través de una mezcladora dinámica.

20 La composición se aplica en particular caliente de manera ambiente, preferentemente en un intervalo de temperatura entre 0 °C y 45 °C, en particular de 5 °C a 35 °C, y se cura también en estas condiciones.

Durante la aplicación comienza la reacción de reticulación de los grupos funcionales, dado el caso con influencia de la humedad.

25 Los grupos isocianato existentes reaccionan con grupos hidroxilo, o grupos amino primarios o secundarios, o con la influencia de la humedad con grupos amino bloqueados. Otros grupos isocianato dado el caso existente reaccionan con la influencia de humedad entre sí. Los grupos silano existentes pueden condensarse con grupos silanol existentes para dar grupos siloxano (grupos Si-O-Si). Los grupos silano existentes pueden hidrolizar con el contacto con la humedad también para dar grupos silanol (grupos Si-OH) y mediante reacciones de condensación posteriores forman grupos siloxano (grupos Si-O-Si).

30 Como resultado de estas reacciones cura finalmente la composición. El compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I) acelera este curado.

35 En el caso de que se requiera agua para el curado, puede proceder esta o bien del aire (humedad del aire), o sin embargo la composición puede llevarse a contacto con un componente que contiene agua, por ejemplo mediante recubrimiento, por ejemplo con un agente de alisado, o mediante pulverización, o puede añadirse a la composición durante la aplicación agua o un componente que contiene agua, por ejemplo en forma de un líquido o pasta que contiene agua o que libera agua. Una pasta es en particular adecuada para el caso de que la propia composición se encuentre en forma de una pasta.

40 En caso de un curado por medio de la humedad del aire cura completamente la composición desde el exterior hacia el interior, formándose en primer lugar una película en la superficie de la composición. El denominado tiempo de formación de película representa una medida de la velocidad de curado de la composición. La velocidad del curado se determina a este respecto en general por distintos factores, tal como por ejemplo la disponibilidad de agua, la temperatura etc.

45 La composición es adecuada para una pluralidad de aplicaciones, en particular como pintura, laca o imprimación, como resina para la preparación de material de compuesto de fibras (composite), como espuma dura, espuma blanda, pieza moldeada, elastómero, fibra, lámina o membrana, como masa de relleno, sellante, adhesivo, capa, revestimiento o pintura para aplicaciones de construcción e industriales, por ejemplo como sellado de costura, sellado de cavidades, masa de electroaislamiento, pasta para emplastecer, sellante de juntas, sellante de cordón de soldadura o de costura de rebordar, adhesivo de montaje, adhesivo de carrocería, adhesivo de lunas, adhesivo de elementos tipo sándwich, adhesivo de recubrimiento, adhesivo de laminado, adhesivo de envase, adhesivo de

50 madera, adhesivo de parqué, adhesivo de anclaje, pavimento, revestimiento de suelo, revestimiento de balcón, revestimiento de techo, revestimiento protector de hormigón, revestimiento de aparcamiento, sellado, revestimiento de tubo, revestimiento protector frente a la corrosión, revestimiento textil, elemento de amortiguación, elemento de obturación o pasta para emplastecer.

60 Es especialmente adecuada la composición como adhesivo y/o sellante, en particular para la obturación de juntas y para uniones adhesivas elásticas en aplicaciones de construcción e industriales, o como revestimiento elástico con propiedades de puenteo de grietas, en particular para la protección y/u obturación de por ejemplo techos, suelos, balcones, plataformas de aparcamiento o tubos de hormigón.

65 Preferentemente, la composición representa por consiguiente un adhesivo o un sellante o un revestimiento.

Una composición de este tipo contiene normalmente cargas, plastificantes, agentes de secado, agentes adhesivos y/o agentes reticuladores y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos.

5 Para una aplicación como adhesivo o sellante, la composición presenta preferentemente una consistencia pastosa con propiedades de estructura viscosa. Un sellante o adhesivo pastoso de este tipo se aplica sobre un sustrato en particular desde cartuchos habituales en el comercio, que se accionan manualmente, por medio de aire comprimido o batería, o desde un barril o cubo por medio de una bomba transportadora o de una prensa extrusora, dado el caso por medio de un robot de aplicación.

10 Para una aplicación como revestimiento presenta la composición preferentemente una consistencia líquida a temperatura ambiente con propiedades autonivelantes. Dado el caso ésta es ligeramente tixotrópica, de modo que el revestimiento a superficies de inclinadas a verticales, sin derramarse de manera inmediata. Ésta se aplica en particular por medio de rodillos o pincel o mediante vertido y distribución por medio de, por ejemplo, un rodillo, una rasqueta o una llana dentada.

15 Durante la aplicación se aplica la composición preferentemente sobre al menos un sustrato.

Los sustratos adecuados son en particular

- 20 - vidrio, vitrocerámica, hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso o piedra natural tal como piedra caliza, granito o mármol;
- metales y aleaciones, tal como aluminio, hierro, acero o metales no ferrosos, así como metales de superficie mejorada o aleaciones, tal como metales galvanizados o cromados;
- cuero, materiales textiles, papel, madera, con resinas, por ejemplo resinas fenólicas, de melamina o epoxídicas,
- 25 - materias derivadas de la madera unidas, materiales compuestos de resina-material textil y otros denominados materiales compuestos de polímero;
- plásticos, tal como poli(cloruro de vinilo) (PVC duro y blando), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), resinas epoxídicas, poliuretanos (PUR), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), polietileno (PE) o polipropileno (PP), copolímeros
- 30 de etileno/propileno (EPM) o terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), o plásticos reforzados con fibras tal como plásticos reforzados con fibras de carbono (CFK), plásticos reforzados con fibras de vidrio (GFK) o compuestos de moldeo de láminas (SMC), pudiendo estar tratados en superficie los plásticos preferentemente por medio de plasma, corona o llama;
- sustratos revestidos, tal como metales revestidos con polvo;
- 35 - pinturas o lacas, en particular lacas de cubrición de automóviles, lacas de metal, lacas de mueble o lacas de madera.

Los sustratos pueden tratarse previamente en caso necesario antes de la aplicación de la composición, en particular mediante procedimientos de limpieza físicos y/o químicos o mediante la aplicación de un agente adhesivo, de una

40 solución de agente adhesivo o de una imprimación.

Es especialmente adecuada la composición para el contacto con sustratos, que son especialmente sensibles a alteraciones mediante sustancias que migran, en particular mediante la formación de decoloraciones o manchas. Éstos son en particular sustratos de poro fino tal como mármol, piedra caliza u otras piedras naturales, yeso, mortero

45 de cemento u hormigón, sin embargo también plásticos. En particular en PVC se observan fuertes decoloraciones en el caso de presencia de catalizadores, tal como por ejemplo DBU o TMG, que no pueden separarse mediante limpieza. Tales efectos no se observan con el compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I).

50 Pueden adherirse o sellarse dos sustratos del mismo tipo o dos sustratos distintos, en particular los sustratos mencionados anteriormente.

Tras el curado de la composición se obtiene una composición curada.

55 A partir de la aplicación de la composición se produce un artículo que en particular se ha adherido, se ha sellado o se ha revestido con la composición. En el caso del artículo se trata en particular de una obra, en particular una obra de construcción de edificios o de ingeniería civil, de un artículo fabricado industrialmente o de un artículo de consumo, en particular una ventana, un electrodoméstico o un medio de transporte tal como en particular un automóvil, un autobús, un camión, un vehículo sobre carriles, un barco, un avión o un helicóptero; o el artículo puede

60 ser una pieza adosada del mismo.

Ejemplos

A continuación se han realizado ejemplos de realización que explicarán en más detalle la invención descrita.

65 Lógicamente, la invención no está limitada a estos ejemplos de realización descritos.

Como "clima normalizado" se designa una temperatura de 23 ± 1 °C y una humedad del aire relativa del 50 ± 5 %. Los **espectros de RMN de ^1H y RMN de ^{13}C** se midieron a temperatura ambiente en un espectrómetro del tipo Bruker Ascend con 400,14 MHz (^1H) o bien 100,63 MHz (^{13}C); los desplazamientos químicos δ se han indicado en ppm con respecto a tetrametilsilano (TMS). Las constantes de acoplamiento J están indicadas en Hz. No se diferenciaron patrones de acoplamiento reales y pseudo-patrones de acoplamiento.

Los **espectros de infrarrojo** (FT-IR) se midieron en un aparato de FT-IR Nicolet iS5 de Thermo Scientific, equipado con unidad de medición ATR horizontal con cristal de diamante. Las muestras líquidas se aplicaron de manera no diluida como películas, las muestras sólidas se disolvieron en CH_2Cl_2 . Las bandas de absorción se han indicado en números de onda (cm^{-1}) (intervalo de medición: $4000\text{--}650$ cm^{-1}).

Los **cromatogramas de gases** (CG) se midieron en el intervalo de temperatura de 60 a 320 °C con una velocidad de calentamiento de 15 °C/min y 10 min de tiempo de permanencia a 320 °C. La temperatura del inyector ascendía a 250 °C. Se usó una columna Zebron ZB-5 (L = 30 m, DI = 0,25 mm, d_j = 0,5 μm) con un flujo de gas de 1,5 ml/min. La detección se realizó por medio de ionización de llama (FID), evaluándose las señales por medio del método de porcentaje en superficie.

El **tiempo de formación de película** (HBZ) se determinó debido a que se aplicaron algunos gramos de la composición en un espesor de capa de aprox. 2 mm sobre cartón y en el clima normalizado se midió el periodo de tiempo hasta que al tocar ligeramente la superficie de la composición por medio de una pipeta de LDPE por primera vez ya no quedaban residuos en la pipeta. La calidad de la **superficie** se comprobó de manera háptica.

Las propiedades mecánicas **resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y módulo de elasticidad** (con el 0-25 % o bien con el 0-5 % y el 0-50 % de alargamiento) se midieron de acuerdo con la norma DIN EN 53504 con una velocidad de tracción de 200 mm/min.

La **viscosidad** se midió en un viscosímetro de cono-placa termostatzado Rheotec RC30 (diámetro de cono 50 mm, ángulo de cono 1°, distancia punta de cono-placa 0,05 mm, velocidad de cizallamiento 10 r/min).

30 Sustancias comerciales usadas:

Jeffamine® D-230 (Huntsman), polioxipropilendiamina con un peso molecular promedio de aprox. 240 g/mol, índice de amina 465 mg de KOH/g

Jeffamine® D-400 (Huntsman), polioxipropilendiamina con un peso molecular promedio de aprox. 400 g/mol, índice de amina 247 mg de KOH/g

Wacker® Fluid NH 15 D (Wacker), α,ω -bis(3-aminopropil)-poli(dimetilsiloxano) con un peso molecular promedio de aprox. 1050 g/mol, índice de amina 106 mg de KOH/g

Shin-Etsu Silicone® KF-8010 (Shin Etsu), α,ω -bis(3-aminopropil)-poli(dimetil-siloxano) con un peso molecular promedio de aprox. 860 g/mol

Wacker® Aminöl 446011-20 VP (Wacker), α -(3-aminopropil)- ω -isobutoxi-poli-(dimetilsiloxano) con un peso molecular promedio de aprox. 1650 g/mol, índice de amina 34 mg de KOH/g

1,3-Diaminopropano (Sigma-Aldrich)

bis(3-aminopropil)amina (Baxxodur® EC 110 de BASF)

n-hexilamina (Sigma-Aldrich)

isopropilamina (Sigma-Aldrich)

3-dimetilamino-1-propilamina (Sigma-Aldrich)

N,N'-díciclohexilcarbodiimida (Sigma-Aldrich)

n-propilamina (Sigma-Aldrich)

3-aminopropiltrietoxisilano (AMEO) (Sigma-Aldrich)

ortoacetato de trimetilo (Sigma-Aldrich)

trifluorometanosulfonato de lantano(III) (Sigma-Aldrich)

Poly bd® R-45HTLO (Cray Valley), polibutadienopoliol con funcionalidad OH aprox. 2,5, peso molecular promedio aprox. 2800 g/mol e índice de OH 47,1 mg de KOH/g

- 5 Desmodur® CD (Covestro), difenilmetanodiisocianato modificado que contiene aductos de MDI-carbodiimida, líquido a temperatura ambiente, 28 % en peso de NCO

Preparación de amino-amidinas o amino-guanidinas de fórmula H_2N-A-Z : Amidina A1: 1-(3-Aminopropil)-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina

- 10 En un matraz redondo se mezclaron 62,97 g de ortoacetato de trimetilo, 62,12 g de bis(3-aminopropil)amina y 2,80 g de trifluorometanosulfonato de lantano(III) bajo atmósfera de nitrógeno y se calentó la mezcla con agitación en el reflujo durante 3 días hasta 120 °C. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles y se destiló el residuo a vacío. Se obtuvieron 26,65 g de un aceite incoloro con una temperatura de ebullición de 85-88 °C con 0,1 mbar, que de acuerdo con el espectro de CG contenía un contenido del 87 % de amidina A1.
- 15 RMN de 1H ($CDCl_3$) (solo señales de amidina A1): δ 1,05 (s, 2 H, NH_2), 1,57-1,70 (m, 2 H, $CH_2CH_2NH_2$), 1,74-1,86 (m, 2 H, $C=NCH_2CH_2$), 1,97 (s, 3 H, CH_3), 2,60-2,80 (m, 2 H, $CH_2CH_2NH_2$), 3,10-3,24 y 3,25-3,34 (2 x m, 4H y 2 H, CH_2N). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$): δ 22,02 (CH_2), 22,56 (CH_3), 32,10 (CH_2), 39,44 (CH_2), 44,50 (CH_2), 45,93 (CH_2), 49,09 (CH_2), 154,89 (C).
- 20 FT-IR: 3260, 2924, 2748, 1611, 1482, 1433, 1375, 1353, 1317, 1289, 1211, 1149, 1126, 1099, 1085, 1031, 1014, 942, 879, 821, 752, 735, 692.

Guanidina G1: Producto de reacción que contiene 1-(3-aminopropil)-2,3-diciclohexilguanidina

- 25 En un matraz redondo se mezclaron 2,50 g de 1,3-diaminopropano y 6,89 g de N,N'-diciclohexilcarbodiimida bajo atmósfera de nitrógeno y se calentó la mezcla con agitación 120 °C. En intervalos regulares se sometió a estudio la mezcla de reacción por medio de espectroscopía FT-IR. Tras 1 hora había desaparecido completamente la banda de carbodiimida en aprox. 2120 cm^{-1} . Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 9,36 g de un aceite amarillo claro.
- 30 RMN de 1H ($CDCl_3$): δ 1,05-1,2 y 1,25-1,40 (2 x m, 10 H), 1,54-1,78 (m, 10 H), 1,88-2,0 (m, 4 H), 2,73 (m, 2 H), 3,12 (m, 2 H), 3,22 (s a, 2 H).
- RMN de ^{13}C ($CDCl_3$): δ 24,75 y 24,89 y 25,0 (CH_2), 25,47 (CH_2), 32,20 (CH_2), 33,88 (CH_2), 39,9 (CH_2NH), 41,94 (CH_2NH_2), 50,95 (CH), 151,5 (C).
- FT-IR: 3371 (N-H), 2921, 2849, 1627 (C=N), 1502, 1447, 1324, 1238, 1147, 1111, 888, 713.

Guanidina G2: Producto de reacción que contiene 1-(ω -3-aminopropil- α -1,3-propilen-poli(dimetilsiloxano))-2,3-diciclohexilguanidina con un peso molecular promedio de aprox. 1.260 g/mol

- 40 En un matraz redondo se mezclaron 30,23 g de Wacker® Fluid NH 15 D y 6,00 g de N,N'-diciclohexilcarbodiimida bajo atmósfera de nitrógeno y la mezcla se calentó con agitación hasta 115 °C. En intervalos regulares se sometió a estudio la mezcla de reacción por medio de espectroscopía FT-IR. Tras 2 horas había desaparecido completamente la banda de carbodiimida en aprox. 2120 cm^{-1} . Se obtuvo un aceite amarillento.
- RMN de 1H ($CDCl_3$): δ 0,0 (s, 88 H, CH_3Si), 0,41-0,53 (m, 4 H, CH_2-Si), 1,05-1,18 y 1,20-1,30 (2 x m, 10 H), 1,33-1,5 (m, 6 H, CH_2), 1,6-1,78 (m, 4 H), 1,88-2,0 (m, 4 H), 2,57 (t, 2 H, J = 7 Hz, CH_2NH_2), 2,92 (t, 2 H, J = 7.2 Hz, CH_2-NH), 3,13 (s a, 2 H, CH-N).
- 45 RMN de ^{13}C ($CDCl_3$): δ 0,13 y 0,16 y 0,37 (CH_3Si), 14,89 y 14,23 (CH_2), 23,85 y 23,91 (CH_2), 24,87 (CH_2), 33,28 (CH_2), 44,16 (CH_2), 47,2 (CH_2), 50,45 (CH), 150,0 (C).
- FT-IR: 2960, 2927, 2853, 1645, 1496, 1449, 1411, 1361, 1257, 1013, 789, 700.

- 50 **Guanidina G3:** Producto de reacción que contiene 1-(ω -3-aminopropil- α -1,3-propilen-poli(dimetilsiloxano))-2,3-diciclohexilguanidina con un peso molecular promedio de aprox. 1.070 g/mol

- En un matraz redondo se mezclaron 27,29 g de Shin-Etsu Silicone® KF-8010 y 6,66 g de N,N'-diciclohexilcarbodiimida bajo atmósfera de nitrógeno y se calentó la mezcla con agitación hasta 115 °C. En intervalos regulares se sometió a estudio la mezcla de reacción por medio de espectroscopía FT-IR. Tras 2 horas había desaparecido completamente la banda de carbodiimida en aprox. 2120 cm^{-1} . Se obtuvo un aceite amarillento.
- 55 RMN de 1H ($CDCl_3$): δ 0,0 (s, 88 H, CH_3Si), 0,41-0,53 (m, 4 H, CH_2-Si), 1,0-1,16 y 1,16-1,30 (2 x m, 10 H), 1,3-1,58 (m, 6 H, CH_2), 1,58-1,78 (m, 4 H), 1,88-2,0 (m, 4 H), 2,51-2,60 (m, 2 H, CH_2), 2,86-2,95 (m, 2 H, CH_2), 3,13 (s a, 2 H, CH).
- 60 RMN de ^{13}C ($CDCl_3$): δ 0,13 y 0,16 y 0,37 (CH_3Si), 14,24 y 14,91 (CH_2-Si), 24,26 (CH_2), 24,90 (CH_2), 26,57 (CH_2), 33,44 (CH_2), 44,18 (CH_2), 47,25 (CH_2), 50,38 (CH), 150,0 (C).
- FT-IR: 2959, 2927, 2854, 1644 (C=N), 1450, 1412, 1257, 1015, 837, 789, 702.

Guanidina G4: Producto de reacción que contiene 1-(ω -aminopropil-polioxipropileno)-2,3-diciclohexilguanidina con un peso molecular promedio de aprox. 450 g/mol

65

En un matraz redondo se mezclaron 24,97 g de Jeffamine® D-230 y 20,94 g de N,N'-d ciclohexilcarbodiimida bajo atmósfera de nitrógeno y se calentó la mezcla con agitación hasta 115 °C. En intervalos regulares se sometió a estudio la mezcla de reacción por medio de espectroscopía FT-IR. Tras 4 horas había desaparecido completamente la banda de carbodiimida en aprox. 2120 cm⁻¹. Se obtuvo un aceite amarillento.

RMN de ¹³C (CDCl₃): 17,1-17,4 (varios CH₃), 19,66 (CH₃), 25,02 y 25,14 (CH₂), 25,84 (CH₂), 26,57 (CH₂), 34,09 y 34,40 (varios CH₂), 46,23 y 46,76 (CH-cy), 49,9 (CH-N), 51,6 (CH-NH₂), 74,26-75,35 (CH₂), 76,06-76,26 (CH), 78,08 (CH₂).

FT-IR: 3368 (N-H), 2922, 2850, 1637 (C=N), 1498, 1448, 1372, 1337, 1283, 1237, 1103, 1026, 977, 888, 860, 826, 718.

Guanidina G5: Producto de reacción que contiene 1-(ω-aminopropil-polioxipropileno)-2,3-diciclohexilguanidina con un peso molecular promedio de aprox. 650 g/mol

En un matraz redondo se mezclaron 24,31 g de Jeffamine® D-400 y 11,46 g de N,N'-d ciclohexilcarbodiimida bajo atmósfera de nitrógeno y se calentó la mezcla con agitación durante 24 horas hasta 120 °C. La banda de carbodiimida en aprox. 2120 cm⁻¹ había desaparecido entonces completamente. Se obtuvo un aceite amarillento.

RMN de ¹³C (CDCl₃): 17,1-17,4 (CH₃), 19,65 (CH₃), 25,02 y 25,14 (CH₂), 25,84 (CH₂), 34,09 y 34,40 (CH₂), 26,57 (CH₂), 46,23 y 46,76 (CH-cy), 50,0 (CH-N), 51,6 (CH-NH₂), 74,26-75,35 (CH₂), 76,06-76,26 (CH), 78,08 (CH₂). FT-IR:

3366 (N-H), 2968, 2925, 2852, 1639 (C=N), 1496, 1448, 1372, 1341, 1256, 1238, 1100, 1018, 924, 888, 860, 826, 714, 666.

Preparación de productos intermedios de hexahidrotiazina: Producto intermedio HZ-1 @RCa917

En un matraz redondo se mezclaron 29,63 g de n-propilamina y 50 ml de n-heptano bajo atmósfera de nitrógeno, se añadieron 42,25 g de solución acuosa de formaldehído (37 % en peso) y la mezcla se agitó a continuación durante 1 hora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó entonces con 10 ml de agua, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 35,30 g de un aceite inodoro, incoloro, muy fluido.

RMN de ¹H (CDCl₃): 0,83 (t, 9 H, J=7,4 Hz, CH₃), 1,41 (sext, 6 H, J=7,5 Hz, CH₂CH₃), 2,30 (t, 6 H, J=7,5 Hz, NCH₂CH₂), 3,20 (s a, 6 H, NCH₂N).

FT-IR: 2957, 2931, 2872, 2783, 1461, 1398, 1375, 1344, 1304, 1272, 1201, 1142, 1114, 1095, 1008, 976, 957, 927, 878, 852, 839, 779, 750.

Producto intermedio HZ-2 @RCa925

En un matraz redondo se mezclaron 4,93 g de producto intermedio HZ-1 y 5,11 g de 3-aminopropiltrietoxisilano bajo atmósfera de nitrógeno, se llevaron a ebullición durante 4 horas a 150 °C a reflujo y a continuación se separaron a vacío las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 8,39 g de un aceite inodoro, incoloro, muy fluido.

RMN de ¹H (CDCl₃): 0,56 (m, 2 H, CH₂Si), 0,83 (t, 6 H, J=7,4 Hz, CH₂CH₂CH₃), 1,15 (t, 9 H, J=7,2 Hz, OCH₂CH₃), 1,42 (sext, 4 H, J=7,5 Hz, CH₂CH₂CH₃), 1,50 (m, 2 H, J=7,5 Hz, CH₂CH₂Si), 2,34 (m, 4 H, NCH₂CH₂), 3,20 (s a, 6 H, NCH₂N), 3,74 (cuart, 6 H, J=7,0 Hz, OCH₂).

FT-IR: 2969, 2929, 2875, 2798, 1462, 1389, 1377, 1364, 1345, 1296, 1275, 1202, 1166, 1101, 1075, 1008, 976, 953, 879, 768.

Preparación de compuestos de hexahidrotiazina de acuerdo con la invención: Catalizador HHT-1

En un matraz redondo se mezclaron 0,87 g de paraformaldehído y 15 ml de n-heptano bajo atmósfera de nitrógeno y se enfriaron por medio de baño de hielo. A continuación se incorporó mediante agitación en porciones una mezcla de 11,52 g de guanidina G2 y 1,87 g de n-hexilamina y la mezcla se calentó entonces con agitación durante 3 horas hasta 40 °C. La mezcla de reacción se enfrió entonces hasta temperatura ambiente, se lavó con 10 ml de agua, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 11,68 g de un aceite inodoro, incoloro, muy fluido.

RMN de ¹³C (CDCl₃): 0,13 (CH₃), 13,02 (CH₃), 14,86 (CH₂), 21,56 (CH₂), 23,31-24,75 (CH₂), 24,74 (CH₂), 25,82 (CH₂), 26,19 (CH₂), 26,59 (CH₂), 29,42 (CH₂), 30,76 (CH₂), 33,23 (CH₂), 51,88 (CH₂), 62,37 (CH₂), 73,71 (NCH₂N), 151,87 (C). FT-IR: 2959, 2927, 2854, 1645, 1450, 1410, 1363, 1257, 1066, 1015, 862, 791, 699.

Catalizador HHT-2

En un matraz redondo se mezclaron 2,03 g de guanidina G1, 4,57 g de guanidina G2 y 10 ml de n-heptano bajo atmósfera de nitrógeno y se enfriaron por medio de un baño de hielo. Entonces se introdujeron mediante agitación 1,03 g de solución acuosa de formaldehído (37 % en peso) en porciones y la mezcla se agitó a continuación durante 4 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó entonces con 10 ml de agua, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 3,64 g de un aceite inodoro, incoloro con una viscosidad a 25 °C de 2,5 Pa s.

RMN de ¹³C (CDCl₃): 0,13 (CH₃), 14,09 (CH₃), 20,55 (CH₂), 21,43 (CH₂), 21,92 (CH₂), 23,9-24,8 (CH₂), 32,94 (CH₂), 33,31 (CH₂), 40,78 (CH₂), 46,68 (CH₂), 47,16 (CH₂), 47,78 (CH₂), 48,54 (CH₂), 49,39 (CH₂), 50,34 (CH), 73,12

(NCH₂N), 78,45 (CH₂), 151,7 (C).

FT-IR: 2958, 2925, 2852, 1634, 1504, 1449, 1410, 1361, 1346, 1257, 1015, 791, 701.

Catalizador HHT-3

5

En un matraz redondo se mezclaron 3,27 g de guanidina G1, 2,62 g de guanidina G4 y 10 ml de n-heptano bajo atmósfera de nitrógeno y se enfriaron por medio de un baño de hielo. Entonces se introdujeron mediante agitación 1,53 g de solución acuosa de formaldehído (37 % en peso) en porciones y la mezcla se agitó a continuación durante 2 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó entonces con 10 ml de agua, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se

10

obtuvieron 4,95 g de un aceite inodoro, amarillo, espeso con una viscosidad a 25 °C de 159,8 Pa s.
RMN de ¹³C (CDCl₃): 13,9 (CH₃), 17,23 (CH₃), 20,55 (CH₂), 22,58 (CH₂), 21,92 (CH₂), 24,6-26,0 (CH₂), 31,84 (CH₂), 33,67-34,0 (CH₂), 35,39 (CH₂), 41,59 (CH₂), 47,64 (CH₂), 49,56 (CH₂), 51,38 (CH), 64,26 (CH₂), 74,89-75,15 (NCH₂N), 79,42 (CH₂), 151,7 (C).

15

FT-IR: 3355, 2922, 2850, 1633, 1498, 1447, 1363, 1336, 1256, 1146, 1107, 1052, 978, 888, 872, 800, 718.

Catalizador HHT-4

20

En un matraz redondo se mezclaron 3,04 g de guanidina G1, 3,41 g de guanidina G5 y 10 ml de tolueno bajo atmósfera de nitrógeno. Entonces se introdujeron mediante agitación en porciones a temperatura ambiente 0,50 g de paraformaldehído y la mezcla se agitó a continuación durante 1 hora a 70 °C. A continuación se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se mezcló con 10 ml de tolueno, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 6,54 g de un aceite inodoro, amarillo con una viscosidad a 25 °C de 27,8 Pa s.

25

RMN de ¹³C (CDCl₃): 17,08-17,59 (CH₃), 19,61-19,65 (CH₃), 22,30 (CH₃), 24,6-26,0 (CH₂), 33,6-34,0 (CH₂), 35,39 (CH₂), 42,45 (CH₂), 47,64 (CH₂), 49,56 (CH₂), 51,38 (CH), 64,26 (CH₂), 72,91 y 73,37 (NCH₂N), 74,91-75,50 (CH), 76,1-76,37 (CH₂), 155,83 (C).

30

FT-IR: 3295, 2923, 2850, 1634, 1497, 1448, 1371, 1341, 1255, 1237, 1100, 1020, 977, 926, 906, 888, 845, 807, 730, 695.

Catalizador HHT-5

35

En un matraz redondo se mezclaron 1,13 g de amidina A1 y 6,02 g de Wacker® Aminöl 446011-20 VP bajo atmósfera de nitrógeno y se enfriaron por medio de un baño de hielo. Entonces se introdujeron mediante agitación en porciones 0,36 g de paraformaldehído y la mezcla se agitó a continuación durante 1 hora a temperatura ambiente. Entonces se añadieron 15 ml de tetrahidrofurano, se lavó con 10 ml de agua, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 6,88 g de un aceite inodoro, blanco con una viscosidad a 25 °C de 2,8 Pa s.

40

RMN de ¹³C (CDCl₃): 0,13 (CH₃), 14,69 (CH₂), 17,24 (CH₃), 21,0 (CH₂), 21,38 (CH₃), 23,29 (CH₂), 24,63 (CH₂), 28,07 (CH₂), 29,21 (CH), 29,79 (CH), 43,5 (CH₂), 44,93 (CH₂), 52,0 (CH₂), 59,26 (CH₂), 65,44 (CH₂), 66,95 (CH₂), 68,49 (NCH₂N), 152,8 (C).

FT-IR: 2962, 2906, 1445, 1412, 1258, 1011, 863, 795, 700.

Catalizador HHT-6

45

En un matraz redondo se mezclaron 4,22 g de amidina A1, 1,53 g de Jeffamine® D-230 y 12 ml de metanol bajo atmósfera de nitrógeno y se enfriaron por medio de un baño de hielo. Entonces se introdujeron mediante agitación en porciones 1,11 g de paraformaldehído y la mezcla se agitó a continuación durante 1 hora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se mezcló entonces con 10 ml de acetato de etilo, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 6,74 g de un aceite inodoro, incoloro con una viscosidad a 25 °C de 34,7 Pa s.

50

RMN de ¹³C (CDCl₃): 17,23 (CH₃), 18,37 (CH₃), 21,61-21,7 (CH₂), 21,84-22,02 (CH₃), 28,85 (CH₂), 29,04 (CH₂), 43,63-43,91 (CH₂), 45,76 (CH₂), 49,05-49,92 (CH), 50,77 (CH₂), 52,95 (CH₂), 53,38 (CH), 54,38 (CH), 55,41 (CH), 60,13 (CH₂), 74,94 (NCH₂N), 153,96 (C).

55

FT-IR: 3233, 2926, 2850, 1612, 1425, 1374, 1318, 1292, 1208, 1100, 1085, 1015, 943, 737, 654.

Catalizador HHT-7

60

En un matraz redondo se dispusieron 5,28 g de amidina A1 bajo atmósfera de nitrógeno y se enfriaron por medio de un baño de hielo. Entonces se introdujeron mediante agitación en porciones 1,02 g de paraformaldehído y la mezcla se calentó a continuación durante 1 hora hasta 40 °C. La mezcla de reacción se enfrió entonces hasta temperatura ambiente, se mezcló con 15 ml de acetato de etilo, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 4,69 g de un aceite inodoro, amarillo con una viscosidad a 25 °C de 52,1 Pa s.

65

RMN de ¹³C (CDCl₃): 0,13 (CH₃), 12,96 (CH₃), 14,69 (CH₂), 20,41 (CH₂), 21,56 (CH₂), 23,31 (CH₂), 25,82 (CH₂), 26,19 (CH₂), 26,59 (CH₂), 29,41 (CH₂), 30,57 (CH₂), 30,76 (CH₂), 44,90 (CH₂), 48,19 (CH₂), 48,64 (CH), 51,96 (CH₂),

55,20 (CH₂), 62,38 (CH₂), 65,44 (CH₂), 75,0 (NCH₂N), 151,81 (C).

FT-IR: 3260, 2927, 2849, 1643, 1609, 1466, 1426, 1376, 1317, 1292, 1210, 1086, 1031, 945, 890, 813, 737, 693.

Catalizador HHT-8

5

En un matraz redondo se mezclaron 3,69 g de amidina A1, 1,06 g de 3-dimetilamino-1-propilamina y 15 ml de cloruro de metileno bajo atmósfera de nitrógeno. Entonces se introdujeron mediante agitación en porciones a temperatura ambiente 0,97 g de paraformaldehído y la mezcla se agitó a continuación durante 1 hora a 40 °C. A continuación se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se mezcló con 10 ml de cloruro de metileno, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 4,13 g de un aceite inodoro, amarillo con una viscosidad a 25 °C de 41,7 Pa s.

10

RMN de ¹³C (CDCl₃): 14,1 (CH₂), 21,91 y 22,4 (CH₃), 25,9-26,43 (CH₂), 28,56 (CH₂), 29,13 (CH₂), 35,42 (CH₂), 44,15 (CH₂), 45,6 (CH₃), 49,08-49,48 (CH₂), 50,81 (CH₂), 57,77-57,85 (CH₂), 60,23 (CH₂), 61,28 (CH₂), 74,42-74,67 (NCH₂N), 153,29 y 153,87 (C).

15

FT-IR: 3255, 2926, 2850, 2812, 2762, 1612, 1551, 1457, 1424, 1374, 1317, 1292, 1206, 1098, 1084, 1061, 1040, 1012, 967, 941, 891, 835, 796, 746, 653.

Catalizador HHT-9

20

En un matraz redondo se mezclaron 1,00 g de amidina A1 y 3,17 g de guanidina G3 bajo atmósfera de nitrógeno y se enfriaron por medio de un baño de hielo. Entonces se introdujeron mediante agitación en porciones 0,29 g de paraformaldehído y la mezcla se calentó a continuación durante 1 hora hasta 40 °C. La mezcla de reacción se enfrió entonces hasta temperatura ambiente, se mezcló con 15 ml de acetato de etilo, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 3,96 g de un aceite inodoro, amarillo claro con una viscosidad a 25 °C de 5,9 Pa s.

25

RMN de ¹³C (CDCl₃): 0,15 (CH₃), 14,73 (CH₂), 20,02 (CH₃), 20,93 (CH₂), 21,50 (CH₃), 23,79, 24,06 y 24,71 (CH₂), 33,19 (CH₂), 43,30 (CH₂), 44,95 (CH₂), 59,36 (CH₂), 73,14-73,83 (NCH₂N).

FT-IR: 2961, 2927, 2854, 1615, 1448, 1430, 1373, 1318, 1257, 1078, 1016, 938, 861, 792, 701.

30

Catalizador HHT-10

En un matraz redondo se mezclaron 2,38 g de amidina A1 y 3,23 g de guanidina G4 bajo atmósfera de nitrógeno y se enfriaron por medio de un baño de hielo. Entonces se introdujeron mediante agitación en porciones 0,69 g de paraformaldehído y la mezcla se calentó a continuación durante 1 hora hasta 40 °C. La mezcla de reacción se enfrió entonces hasta temperatura ambiente, se mezcló con 15 ml de acetato de etilo, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 6,08 g de un aceite inodoro, amarillo con una viscosidad a 25 °C de 308,9 Pa s.

35

RMN de ¹³C (CDCl₃): 14,15 (CH₃), 17,1-17,4 (CH₃), 19,25 (CH₃), 21,0 (CH₃), 21,96 (CH₂), 22,45 (CH₃), 24,97 y 25,10 (CH₂), 25,75 (CH₂), 28,94 y 29,07 (CH₂), 33,97-34,31 (CH₂), 44,33 (CH₂), 45,85 (CH₂), 49,12-49,31 (CH₂), 49,43 (CH), 51,65 (CH), 60,3 (CH₂), 75,15 (NCH₂N).

40

FT-IR: 3269, 2924, 2850, 1738, 1615, 1532, 1481, 1446, 1372, 1318, 1237, 1146, 1100, 1098, 1048, 943, 861, 785, 733.

Catalizador HHT-11 @RCa928

45

En un matraz redondo se mezclaron 4,31 g de producto intermedio HZ-1 y 3,14 g de amidina A1 bajo atmósfera de nitrógeno, se llevaron a ebullición durante 4 horas a 150 °C a reflujo y a continuación se separaron a vacío las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 5,68 g de un aceite inodoro, amarillo claro, muy fluido.

50

RMN de ¹H (CDCl₃): 0,83 (t, 6 H, J=7,4 Hz, CH₃), 1,41 (sext, 4 H, J=7,5 Hz, CH₂CH₃), 1,60 (sept, 2 H, J=7,1 Hz, N_{hexah}CH₂CH₂CH₂N_{amidina}), 1,75 (m, 2 H, N_{amidina}CH₂CH₂CH₂N_{amidina}), 1,92 (s, 3 H, N=CCH₃), 2,30 (t, 4 H, J=7,7 Hz, NCH₂CH₂CH₃), 2,64 (t, 2 H, J=7,0 Hz, N_{hexah}CH₂CH₂CH₂), 3,10 y 3,14 (2 X m, 6 H, N_{amidina}CH₂), 3,20 (s a, 6 H, NCH₂N).

FT-IR: 3272, 2926, 2850, 1612, 1422, 1376, 1317, 1292, 1203, 1114, 1100, 1085, 1009, 940, 878, 833, 780, 750.

55

Catalizador HHT-12 @RCa927

En un matraz redondo se mezclaron 3,77 g de producto intermedio HZ-2 y 1,56 g de amidina A1 bajo atmósfera de nitrógeno, se llevaron a ebullición durante 4 horas a 150 °C a reflujo y a continuación se separaron a vacío las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 4,51 g de un aceite inodoro, amarillo claro, muy fluido.

60

RMN de ¹H (CDCl₃): 0,56 (m, aprox. 2,5 H, CH₂Si), 0,83 (t, aprox. 4 H, J=7,4 Hz, CH₂CH₂CH₃), 1,15 (t, aprox. 9 H, J=7,0 Hz, OCH₂CH₃), 1,40 (cuart, aprox. 2,5 H, J=7,5 Hz, CH₂CH₂CH₃), 1,50 (m, aprox. 2,5 H, CH₂CH₂Si), 1,60 (quint, aprox. 2 H, J=7,0 Hz, N_{hexah}CH₂CH₂CH₂N_{amidina}), 1,75 (m, aprox. 2,5 H, N_{amidina}CH₂CH₂CH₂-N_{amidina}), 1,93 (s, aprox. 3 H, N=CCH₃), 2,32 y 2,65 (m, aprox. 5 H y m, aprox. 1 H, N_{hexah}CH₂CH₂CH₂), 3,1 (m a, aprox. 5,5 H, N_{amidina}CH₂), 3,20 (m a, aprox. 6 H, NCH₂N), 3,74 (cuart, aprox. 6 H, J=7,0 Hz, OCH₂).

65

FT-IR: 3270, 2925, 2850, 1613, 1483, 1423, 1376, 1317, 1292, 1210, 1166, 1101, 1078, 1013, 943, 880, 769.

Catalizador HHT-13 @RCa961

En un matraz redondo se mezclaron 3,59 g de producto intermedio HZ-2 y 2,89 g de guanidina G1 bajo atmósfera de nitrógeno, se llevaron a ebullición durante 4 horas a 150 °C a reflujo y a continuación se separaron a vacío las partes

constituyentes volátiles. Se obtuvieron 6,06 g de un aceite inodoro, amarillo claro, muy fluido.

FT-IR: 3270, 2924, 2851, 1613, 1504, 1448, 1388, 1363, 1344, 1236, 1202, 1102, 1076, 1009, 955, 888, 772.

Preparación de un compuesto de hexahidrotiazina no de acuerdo con la invención:**Catalizador R-1**

En un matraz redondo se dispusieron 7,62 g de paraformaldehído bajo atmósfera de nitrógeno y se enfriaron por medio de un baño de hielo. Entonces se añadieron gota a gota lentamente 15,0 g de isopropilamina y se introdujeron mediante agitación y la mezcla se calentó a continuación con agitación durante 1 hora hasta 40 °C. La mezcla de

reacción se enfrió entonces hasta temperatura ambiente, se mezcló con 15 ml de acetato de etilo, se secó con sulfato de magnesio y se filtró. Después se liberó la mezcla de reacción a vacío de las partes constituyentes volátiles. Se obtuvieron 13,14 g de un aceite incoloro que huele a modo de amina.

RMN de ^1H (CDCl_3): 0,99 (d, 18 H, J=6,3 Hz, CH_3), 2,79 (sext, 3 H, J=6,4 Hz, NCH), 3,46 (s a, 6 H, NCH_2N).

RMN de ^{13}C (CDCl_3): 10,85 (CH_3), 49,81 (CH), 68,46 (NCH_2N).

FT-IR: 2964, 2930, 2872, 2813, 1663, 1462, 1380, 1362, 1328, 1237, 1214, 1165, 1115, 1090, 1035, 1009, 988, 936, 888, 851, 785.

Resumen de los compuestos de hexahidrotiazina preparados:

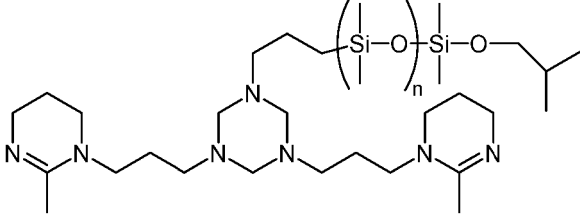
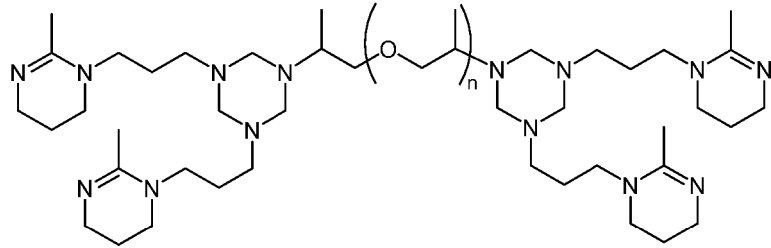
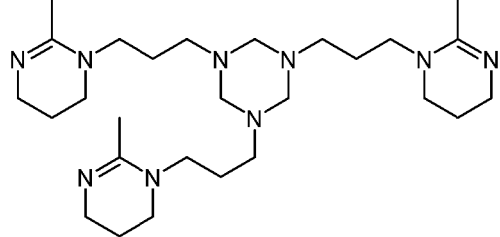
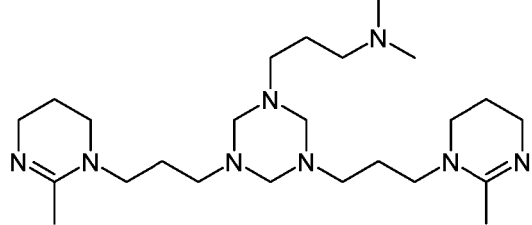
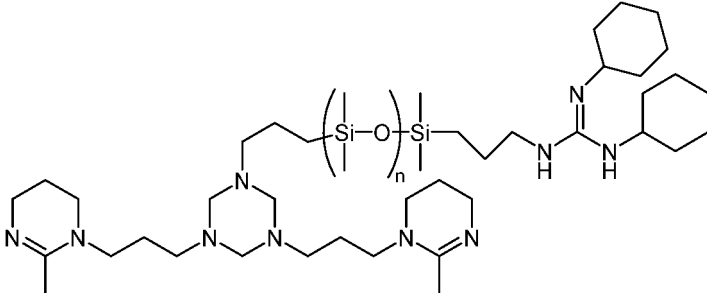
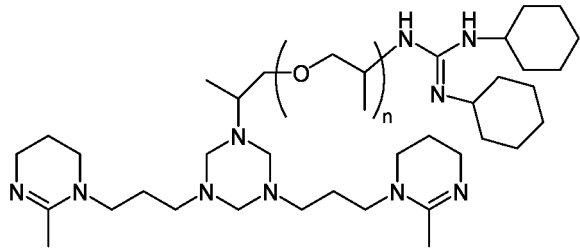
Tabla 1: Productos de partida usados y relaciones molares aproximadas de los productos intermedios HZ-1 y HZ-2 y de los catalizadores HHT-1 a HHT-13 y R-1

HZ-1	3 mol de n-propilamina		3 mol de formaldehído
HZ-2	1 mol de producto intermedio HZ-1		1 mol de AMEO
HHT-1	1 mol de guanidina G2	2 mol de hexilamina	3 mol de formaldehído
HHT-2	2 mol de guanidina G1	1 mol de guanidina G2	3 mol de formaldehído
HHT-3	2 mol de guanidina G1	1 mol de guanidina G4	3 mol de formaldehído
HHT-4	2 mol de guanidina G1	1 mol de guanidina G5	3 mol de formaldehído
HHT-5	2 mol de amidina A1	1 mol de Wacker® Aminol 446011-20 VP	3 mol de formaldehído
HHT-6	4 mol de amidina A1	1 mol de Jeffamine® D-230	6 mol de formaldehído
HHT-7	3 mol de amidina A1		3 mol de formaldehído
HHT-8	2 mol de amidina A1	1 mol de 3-dimetilamino-1-propilamina	3 mol de formaldehído
HHT-9	2 mol de amidina A1	1 mol de guanidina G3	3 mol de formaldehído
HHT-10	2 mol de amidina A1	1 mol de guanidina G4	3 mol de formaldehído
HHT-11 @RCa928	1 mol de producto intermedio HZ-1		1 mol de amidina A1
HHT-12 @RCa927	1 mol de producto intermedio HZ-2		1 mol de amidina A1
HHT-13 @RCa961	1 mol de producto intermedio HZ-2		1 mol de guanidina G1
R-1	3 mol de isopropilamina		3 mol de formaldehído

Tabla 2: Estructura idealizada¹ de los productos intermedios HZ-1 y HZ-2 y de los catalizadores HHT-1 a HHT-13 y R-1

HZ-1	
HZ-2	
HHT-1	
HHT-2	
HHT-3	
HHT-4	

(continuación)

HHT-5	
HHT-6	
HHT-7	
HHT-8	
HHT-9	
HHT-10	

(continuación)

HHT-11	
HHT-12	
HHT-13	
R-1	

¹ Como "estructura idealizada" se designa una estructura que reproduce las relaciones estequiométricas. Lógicamente, el producto de reacción contiene además de este compuesto proporciones de otros productos de reacción, en particular aquellos en los que se han distribuido de manera distinta los sustituyentes en la unidad de hexahidrotiazina.

Preparación de poliéteres que presentan grupos silano:

5 **Polímero STP-1:**

Con exclusión de la humedad se calentaron 1000 g de polioliol Acclaim® 12200 (polioxipropilendioli con bajo grado de insaturación, de Covestro; índice de OH 11,0 mg de KOH/g), 43,6 g de isoforondiisocianato (IPDI; Vestanat® IPDI, de Evonik), 126,4 g de diisononil-1,2-ciclohexanodicarboxilato (DINCH) y 0,1 g de tris(neodecanoato) de bismuto (10 % en peso en DINCH) con agitación constante hasta 90 °C y se dejaron a esta temperatura, hasta que el contenido determinado volumétricamente de grupos isocianato libres hubo alcanzado un valor estable del 0,63 % en peso. A continuación se mezclaron 63,0 g de N-(3-trimetoxisililpropil)aminosuccinato de dietilo (aducto de 3-aminopropiltrimetoxisilano y maleinato de dietilo; preparado según las indicaciones en el documento US 5.364.955) y se agitó la mezcla a 90 °C hasta que ya no se detectó isocianato libre por medio de espectroscopía FT-IR. El poliéter que presenta grupos trimetoxisilano así obtenido con un peso equivalente de silano de aprox. 6880 g/eq (calculado a partir de las cantidades de uso) se enfrió hasta temperatura ambiente y se conservó con exclusión de la humedad.

Catalizadores comerciales usados:

20	Cat.41	producto de reacción de éster tetraetilico de ácido silícico con bis(acetiloxi)-dibutylstannano, contenido en estaño de aprox. 23,8 % en peso (Catalyst 41, de Wacker)
25	DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (Lupragen® N 700, de BASF)
	TMHHT	1,3,5-trimetilhexahidro-1,3,5-triazina (Sigma-Aldrich)

Composiciones a base de polímeros que presentan grupos silano:

Los ejemplos de comparación están caracterizados en las tablas 3 a 6 con "(Ref)".

Composiciones Z1 a Z11:

En un matraz redondo se mezclaron 71,1 g de un polidimetilsiloxano lineal con OH terminal con una viscosidad de aprox. 50.000 mPas (Wacker® Silicone Rubber Polymer FD 50, de Wacker) a temperatura ambiente con 2,6 g de viniltris(metiletilcetoximo)silano y se agitaron durante 15 minutos a vacío. En el polidimetilsiloxano así obtenido con grupos terminales vinil-bis(metiletilcetoximo)sililo se introdujeron mediante agitación 26,3 g de polidimetilsiloxano con trimetilsililo terminal (aceite de silicona Wacker® AK 100, de Wacker). Esta mezcla se mezcló con distintos catalizadores de acuerdo con la siguiente tabla 3 y la mezcla se sometió a prueba para determinar la viscosidad a 25 °C y tiempo de formación de película (HBZ) en el clima normal, antes y después del almacenamiento. El tiempo de formación de película sirve a este respecto como medida de la actividad del catalizador en relación a la reacción de reticulación de los grupos silano, es decir para la velocidad de reticulación; la modificación de la viscosidad y del tiempo de formación de película tras el almacenamiento son una medida de la estabilidad en almacenamiento de la composición. Además se sometió a prueba la mezcla aplicada tras 24 horas en el clima normal a continuación, si la superficie se había secado tal como se deseaba o si se había formado una película pegajosa, lo que es una señal de la exudación del catalizador debido a la mala compatibilidad con el plástico curado, y/o si era adhesiva la superficie, lo que es una señal de un curado incompleto. Además se preparó de la mezcla una película de 2 mm de espesor, se curó durante 7 días en clima normalizado y se sometió a prueba para determinar propiedades mecánicas. Los resultados están reproducidos en la tabla 3 y 4.

Tabla 3:

Composición	Catalizador	Cantidad	Concentración ¹	Viscosidad [Pa·s]		HBZ	
				fresco	almacenado O ₂	fresco	almacenado O ₂
Z1	HHT-1	0,57 g	0,5	11,8	12,3	18'	15'
Z2	HHT-4	0,15 g	0,5	12,2	12,7	16'	17'
Z3	HHT-6	0,09 g	0,5	11,9	12,1	20'	18'
Z4	HHT-7	0,06 g	0,5	11,6	12,1	65'	70'
Z5	HHT-8	0,09 g	0,5	12,0	12,0	35'	30'
Z6	HHT-9	0,18 g	0,5	13,6	14,5	20'	14'
Z7	HHT-10	0,10 g	0,5	13,0	13,7	25'	16'
Z8 (Ref)	R-1	0,08 g	-	12,6	12,8	2 h 25'	1 h 56'
Z9 (Ref)	TMHHT	0,05 g	-	11,9	18,4	2 h 30'	1 h 58'
Z10 (Ref)	-	-	-	11,9	12,2	2 h 36'	2 h 10'
Z11 (Ref)	Cat.41	0,33 g	1,1	11,7	48,1	27'	32'

¹ mmol de grupos amidina o guanidina o átomos de metal con respecto a 100 g de polímeros de cetoximato-polidimetilsiloxano.

² durante 7 días a 70 °C e recipiente cerrado.

Tabla 4:

Composición	Superficie tras 24 h	Resistencia a la tracción	Alargamiento de rotura	Módulo de elasticidad al 0-25 % de alargamiento
Z1	seca	n.d.	n.d.	n.d.
Z2	seca	0,22 MPa	183 %	0,18 MPa
Z3	seca	0,17 MPa	126 %	0,18 MPa
Z4	seca	0,18 MPa	103 %	0,18 MPa
Z5	seca	0,14 MPa	81 %	0,17 MPa
Z6	seca	0,23 MPa	234 %	0,18 MPa
Z7	seca	0,22 MPa	129 %	0,20 MPa
Z8 (Ref)	seca	n.d.	n.d.	n.d.

(continuación)

Composición	Superficie tras 24 h	Resistencia a la tracción	Alargamiento de rotura	Módulo de elasticidad al 0-25 % de alargamiento
Z9 (Ref)	seca	n.d.	n.d.	n.d.
Z10 (Ref)	seca	n.d.	n.d.	n.d.
Z11 (Ref)	seca	0,24 MPa	256 %	0,19 MPa
"n.d." representa "no determinado"				

Composiciones Z12 a Z25:

Una composición de 97,6 g de polímero STP-1, 2,0 g de viniltrimetoxisilano y 0,4 g de 3-aminopropiltrimetoxisilano se mezcló con distintos catalizadores en la cantidad indicada de acuerdo con la tabla 5 y tal como se ha descrito para la composición Z1 se sometió a prueba para determinar la viscosidad, tiempo de formación de película (HBZ), calidad de la superficie así como propiedades mecánicas.

Los resultados están reproducidos en la tabla 5 y 6.

Tabla 5:

Composición	Catalizador	Cantidad	Concentración ¹	Viscosidad [Pa·s]		HBZ	
				fresco	almacenado ²	fresco	almacenado ²
Z12	HHT-1	2,81 g	1,9	28,3	44,0	17'	11'
Z13	HHT-2	1,16 g	1,9	29,5	58,9	12'	8'
Z14	HHT-3	0,66 g	1,9	28,4	61,3	12'	8'
Z15	HHT-5	1,88 g	1,9	28,8	45,3	25'	31'
Z16	HHT-6	0,44 g	1,9	51,5	53,5	25'	22'
Z17	HHT-7	0,31 g	1,9	40,9	50,0	26'	30'
Z18	HHT-9	0,88 g	1,9	40,8	52,9	14'	16'
Z19	HHT-10	0,50 g	1,9	40,8	52,9	18'	20'
Z20	HHT-11	0,58 g	1,9	17,9	24,2	24'	26'
Z21	HHT-12	0,89 g	1,9	17,6	24,0	24'	27'
Z22	HHT-13	1,11 g	1,9	29,9	52,1	8'	6'
Z23 (Ref)	R-1	0,40 g	-	28,2	35,4	77'	90'
Z24 (Ref)	TMHHT	0,24 g	-	29,5	34,2	80'	90'
Z25 (Ref)	DBU	0,36 g	2,4	26,3	31,0	29'	31'
¹ mmol de grupos amidina o guanidina con respecto a 100 g de poliéter que presenta grupos silano.							
² durante 7 días a 70 °C e recipiente cerrado.							

Tabla 6:

Composición	Superficie tras 24 h	Resistencia a la tracción	Alargamiento de rotura	Módulo de elasticidad	
				0-5 %	0-50 %
Z12	seca	0,77 MPa	126 %	1,22 MPa	0,84 MPa
Z13	seca	0,75 MPa	110 %	1,23 MPa	0,85 MPa
Z14	seca	0,75 MPa	104 %	1,25 MPa	0,88 MPa
Z15	ligeramente grasienta	0,68 MPa	97 %	1,09 MPa	0,82 MPa

(continuación)

Composición	Superficie tras 24 h	Resistencia a la tracción	Alargamiento de rotura	Módulo de elasticidad	
Z16	seca	0,67 MPa	96 %	1,20 MPa	0,82 MPa
Z17	seca	0,75 MPa	108 %	1,15 MPa	0,87 MPa
Z18	seca	0,73 MPa	100 %	1,11 MPa	0,87 MPa
Z19	seca	0,72 MPa	91 %	1,18 MPa	0,86 MPa
Z20	seca	0,80 MPa	102 %	1,30 MPa	0,87 MPa
Z21	seca	0,73 MPa	88 %	1,28 MPa	0,87 MPa
Z22	seca	0,64 MPa	76 %	1,37 MPa	0,84 MPa
Z23 (Ref)	seca	0,67 MPa	94 %	1,30 MPa	0,86 MPa
Z24 (Ref)	seca	0,66 MPa	88 %	1,21 MPa	0,88 MPa
Z25 (Ref)	pegajosa	0,70 MPa	95 %	0,98 MPa	0,79 MPa

Composiciones de poliuretano de dos componentes:

Los ejemplos de comparación están caracterizados en la tabla 7 con "(Ref)".

Composiciones Z26 a Z29

Se preparó un primer componente, mezclándose 20,00 g de Poly bd® R-45HTLO con la cantidad de catalizador indicada en la tabla 7. Como segundo componente se usaron 2,65 g de Desmodur® CD.

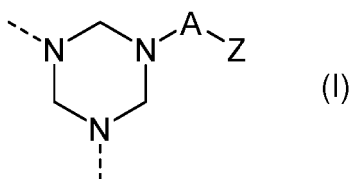
Los dos componentes se mezclaron y se determinó inmediatamente el tiempo de formación de película.

Los resultados están reproducidos en la tabla 7.

Composición	Catalizador	Cantidad	Concentración ¹	HBZ
Z26	HHT-8	0,08 g	1,8	26'
Z27 (Ref)	DBU	0,03 g	1,2	25'
Z28 (Ref)	TMHHT	0,03 g	-	62'
Z29 (Ref)	-	-	-	65'
¹ mmol de grupos amidina o guanidina con respecto a 100 g de polirol.				

REIVINDICACIONES

1. Compuesto que contiene al menos una unidad de hexahidrotiazina de fórmula (I),



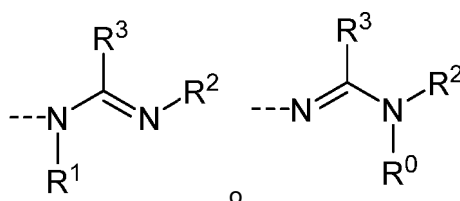
en donde

A representa un resto de hidrocarburo divalente, que dado el caso contiene heteroátomos, y
Z representa un grupo amidina o guanidina unido a través de un átomo de nitrógeno,

donde el anillo de hexahidrotiazina y el grupo Z están separados uno de otro mediante una cadena de al menos dos átomos de C.

2. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** A representa un resto de hidrocarburo divalente con 2 a 50 átomos de C, que contiene dado el caso heteroátomos en forma de oxígeno de éter o nitrógeno de amina secundaria o terciaria o unidades de siloxano.

3. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** Z representa



en donde

R⁰ representa un resto hidrógeno o representa un resto alquilo o cicloalquilo o aralquilo con 1 a 8 átomos de C,
R¹ representa un resto hidrógeno o representa un resto alquilo o cicloalquilo o aralquilo con 1 a 8 átomos de C o
junto con R² representa R⁶,
R² representa un resto hidrógeno o representa un resto alquilo, cicloalquilo o aralquilo con 1 a 18 átomos de C,
que contiene dado el caso oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria, o junto con R¹ representa R⁶, R³
representa -NR⁴R⁵ o representa un resto hidrógeno o representa un resto alquilo o cicloalquilo o aralquilo con 1 a
12 átomos de C,

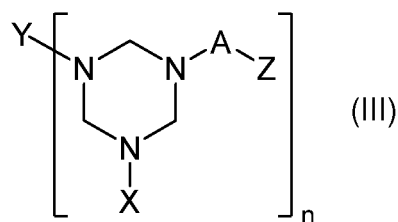
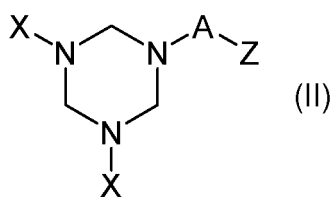
en donde

R⁴ y R⁵ independientemente entre sí en cada caso representan un resto hidrógeno o representan un resto
alquilo, cicloalquilo o aralquilo con 1 a 18 átomos de C, que contiene dado el caso oxígeno de éter o nitrógeno de
amina terciaria,
R⁶ representa un resto 1,2-etileno, 1,3-propileno o 1,4-butileno dado el caso sustituido con 2 a 12 átomos de C,
R² y R⁰ también juntos pueden representar un resto alquilenos con 3 a 6 átomos de C, que contiene dado el caso
oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria,
R² y R³ también juntos pueden representar un resto alquilenos con 3 a 6 átomos de C,
R⁴ y R⁵ también juntos pueden representar un resto alquilenos con 4 a 7 átomos de C, que contiene dado el caso
oxígeno de éter o nitrógeno de amina terciaria, y
R² y R⁵ también juntos pueden representar un resto alquilenos con 2 a 12 átomos de C.

4. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** R³ representa un resto hidrógeno o
representa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C, y R¹ y R² juntos representan R⁶.

5. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** R³ representa -NR⁴R⁵, R¹, R⁰ y R⁴ en cada
caso representan un resto hidrógeno, y R² y R⁵ independientemente entre sí en cada caso representan un resto
alquilo, cicloalquilo o aralquilo con 1 a 12 átomos de C, que contiene dado el caso un oxígeno de éter o nitrógeno de
amina terciaria.

6. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se selecciona de compuestos de fórmula (II) y compuestos de fórmula (III),



5
en donde

X representa -A-Z o representa un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 30 átomos de C, que dado el caso contiene heteroátomos,

10 Y representa un resto de hidrocarburo n-valente con 2 a 30 átomos de C, que contiene dado el caso heteroátomos, y
n representa 2 o 3,

15 donde en el caso de compuestos de fórmula (III) están separados uno de otro los anillos de hexahidrotiazina en cada caso mediante una cadena de al menos dos átomos de C.

7. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** X representa un resto seleccionado de -A-Z, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, *terc*-butilo, hexilo, octilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, bencilo, metoxietilo, metoxietoxietilo, trimetoxisililpropilo, trietoxisililpropilo y ω -alcoxi-poli(dimetilsiloxano)prop-3-ilo con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 350 a 2.000 g/mol.

8. Procedimiento para la preparación del compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** al menos una amina de fórmula H_2N-A-Z y dado el caso al menos otra amina primaria se hace reaccionar con formaldehído o un compuesto que libera formaldehído, con separación de agua.

25 9. Uso del compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 como catalizador para la reticulación de un compuesto funcional.

30 10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** el compuesto funcional es un poliisocianato o un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato o un polímero que presenta grupos silano.

35 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** el compuesto funcional es un polímero que presenta grupos silano seleccionado del grupo que está constituido por poliorganosiloxanos con grupos silano terminales y polímeros orgánicos que presentan grupos silano.

12. Composición que puede curarse que contiene al menos un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 como catalizador.

40 13. Composición que puede curarse de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada por que** ésta contiene grupos isocianato y/o grupos silano.

14. Composición que puede curarse de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizada por que** ésta representa un adhesivo o un sellante o un revestimiento.

45 15. Composición que puede curarse de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizada por que** ésta contiene al menos otra parte constituyente seleccionada del grupo que está constituido por cargas, plastificantes, aditivos de reología, agentes de secado, agentes adhesivos y agentes reticuladores.