



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0617174-5 A2**

(22) Data de Depósito: 29/09/2006

(43) Data da Publicação: 12/07/2011
(RPI 2114)



(51) *Int.Cl.:*

C07C 275/42 2006.01

C07C 273/18 2006.01

C07C 251/08 2006.01

C08G 18/32 2006.01

(54) Título: **COMPOSTOS CONTENDO ALDIMINA, PROCESSO PARA HIDRÓLISE E RETICULAÇÃO BEM COMO COMPOSIÇÃO FARMACÊUTICA CONTENDO OS MESMOS**

(30) Prioridade Unionista: 30/09/2005 EP 05 109111.4

(73) Titular(es): SIKA TECHNOLOGY AG

(72) Inventor(es): URS BURCKHARDT

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006066925 de 29/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/036572 de 05/04/2007

(57) Resumo: COMPOSTOS CONTENDO ALDIMINA, PROCESSO PARA HIDRÓLISE E RETICULAÇÃO BEM COMO COMPOSIÇÃO FARMACÊUTICA CONTENDO OS MESMOS. A presente invenção refere-se a compostos contendo aldimina da fórmula (1), bem como seus empregos. Os compostos contendo aldimina destacam-se pelo fato, de serem inodoros e na hidrólise dissociam aldeídos inodoros. Por isso, eles servem como fonte para aldeídos. Eles são usados em reações de reticulação.

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSTOS
CONTENDO ALDIMINA, PROCESSO PARA HIDRÓLISE E RETICULAÇÃO
BEM COMO COMPOSIÇÃO FARMACÊUTICA CONTENDO OS MESMOS".**

Campo Técnico

- 5 A presente invenção refere-se ao campo das aldiminas e compostos contendo aldimina.

Estado da Técnica

- Aldiminas são produtos de condensação de aminas e de aldeídos e representam uma classe de substâncias conhecidas há muito tempo.
- 10 Em contato com água, as aldiminas podem hidrolisar nas aminas e nos aldeídos correspondentes, enquanto são estáveis na ausência de água. Com base nessa particularidade, elas podem ser usadas em forma ligada ou protegida de aminas, respectivamente, aldeídos. Dessa maneira, as aldiminas são usadas, por exemplo, na química de poliuretanos, onde, como reticuladores ativáveis através de umidade, as assim chamadas "aminas latentes"
- 15 ou "endurecedores latentes", elas servem para precursores de materiais plásticos contendo isocianato. Nesse caso, o uso de uma aldimina como endurecedor latente em sistemas contendo isocianato, tem duas vantagens: por um lado, a formação de bolhas de gás indesejáveis no material plástico
- 20 endurecido pode ser evitada, pois o endurecimento através da amina latente - ao contrário da reação direta do isocianato com umidade - não decorre sob liberação de dióxido de carbono (CO_2); por outro lado, podem ser obtidas altas velocidades de endurecimento. No entanto, o uso de uma aldimina em um precursor de material plástico contendo isocianato armazenável traz o
- 25 risco, de reduzir sua estabilidade ao armazenamento através de reação prematura entre grupos aldimina e isocianato. Por exemplo, na US 4.469.831, US 4.853.454 e US 5.087.661 são descritas composições de poliisocianatos e polialdiminas, que, sob a influência de umidade, reticulam para materiais plásticos de alto peso molecular e endurecem com isso. No entanto,
- 30 essas polialdiminas dissociam aldeídos com forte odor na hidrólise. A WO 2004/13088 A1 descreve polialdiminas inodoras, as quais são preparadas a partir da reação de poliaminas primárias e aldeídos inodoros.

Aldiminas, que apresentam grupos funcionais adicionais, são

conhecidas. A US 4.224.417 descreve, por exemplo, hidroxialdiminas e seus produtos de reação com poliisocianatos. A US 3.493.543, US 3.554.974, US 4.108.842, US 4.404.379 e US 6.136.942 descrevem aminoaldiminas, respectivamente cicloaminais como forma tautômera das mesmas, seus produtos de reação com poliisocianatos e seu uso como endurecedores latentes para composições contendo isocianato, que endurecem rapidamente e sem bolhas sob a influência de umidade. As composições descritas nos relatórios mencionados, porém, têm a desvantagem, de possuir uma estabilidade ao armazenamento fortemente limitada. Isso ocorre pelo fato, de que os grupos amino protegidos, que estão contidos na forma de grupos aldimino ou cicloaminal nas aldiminas descritas ou em seus produtos de reação, não se comportam totalmente inertes em relação aos grupos isocianato, mas sim, reagem furtivamente com esses, especialmente com os grupos isocianato aromáticos reativos, também na ausência de umidade e, com isso, provocam um aumento de viscosidade, a qual já pode inutilizar a composição depois de pouco tempo. Uma outra desvantagem das aldiminas descritas contendo um hidrogênio ativo, bem como seus produtos de reação e composições dos mesmos, consiste em que em contato com umidade, condicionadas pelos aldeídos de odor intenso, liberados na hidrólise dos grupos aldimino, elas mostram uma forte formação de dor e por isso, são apenas limitadamente aplicáveis, particularmente em ambientes internos.

Apresentação da Invenção

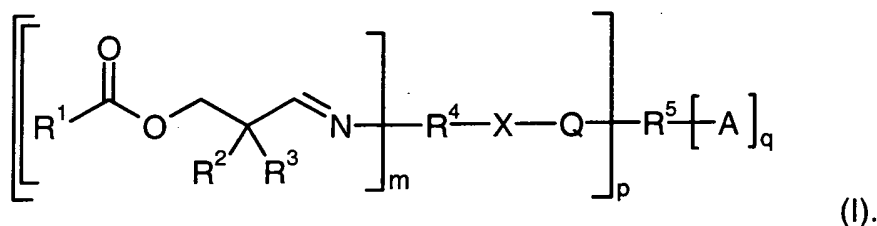
O objetivo da presente invenção, portanto, é pôr aldiminas à disposição, que são inodoras, dissociam aldeídos, os quais são igualmente inodoros, que podem ser aplicadas especialmente para precursores de materiais plásticos que apresentam grupos isocianato, que se destacam por uma melhor estabilidade ao armazenamento.

Surpreendentemente, foi demonstrado, que compostos contendo aldimina de acordo com a reivindicação 1, solucionam esse objetivo. Além disso, foi demonstrado, que esses compostos contendo aldimina representam substâncias, as quais dispõem de propriedades extraordinárias e as quais podem ser aplicadas como precursores de materiais plásticos ou como

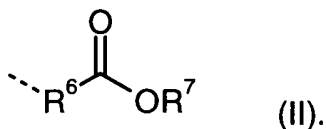
componente de um precursor de material plástico. Elas podem ser produzidas de maneira simples e apresentam uma ampla gama de características estruturais e grupos quimicamente reativos. Dessa maneira, elas encontram amplas possibilidades de aplicação em sistemas reativos, composições contendo isocianato, que foram produzidas com o emprego desses compostos contendo aldimina, apresentam uma boa estabilidade ao armazenamento. Essas composições endurecem rapidamente sob a influência de umidade e sem formação de bolhas, são inodoras e são adequadas, por exemplo, como adesivos, materiais de vedação, revestimentos ou camadas com boas propriedades mecânicas.

Processos para a Execução da Invenção

O objetivo da invenção são compostos contendo aldimina da fórmula (I)



Nesse caso, m representa um número inteiro de 1 a 4, p representa um número inteiro de 1 a 6 e q representa um número inteiro de 0 a 5, com a condição de que a soma de p e q represente um valor de 2 a 6. Além disso, o substituinte R^1 representa ou um radical hidrocarboneto monovalente com 6 a 30 átomos de carbono, o qual apresenta eventualmente pelo menos um heteroátomo, especialmente na forma de éter-oxigênio ou R^1 representa um substituinte da fórmula (II).



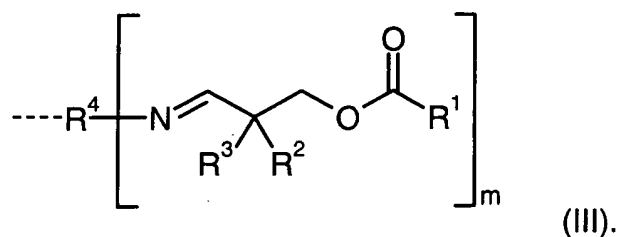
Nesse caso, o substituinte R^6 representa um radical hidrocarboneto bivalente com 2 a 20 átomos de carbono, o qual apresenta eventualmente pelo menos um heteroátomo, especialmente na forma de éter-oxigênio. O substituinte R^7 representa um radical hidrocarboneto monovalente.

te com 1 a 20 átomos de carbono.

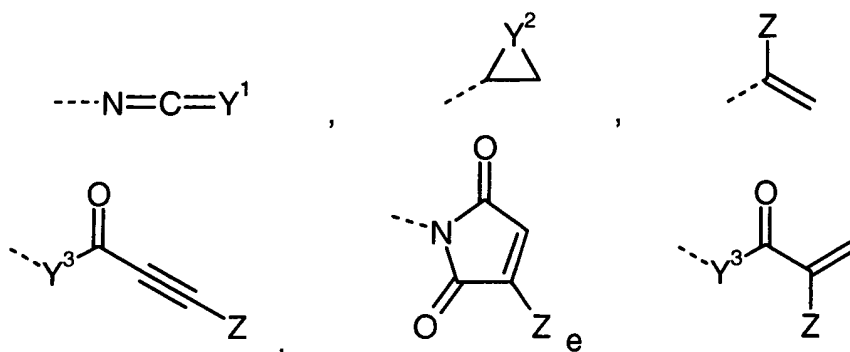
Além disso, R^2 e R^3 representam ou dois substituintes independentes uns dos outros, que representam em cada caso um radical hidrocarboneto monovalente com 1 a 12 átomos de carbono ou R^2 e R^3 formam juntos um único substituinte, que representa um radical hidrocarboneto bivalente com 4 a 20 átomos de carbono, o qual é parte de um anel carbocíclico com 5 a 8, preferencialmente 6 átomos de carbono, sendo que esse anel carbocíclico é eventualmente substituído.

Além disso, o substituinte R^4 representa um radical hidrocarboneto $(m+1)$ -valente com 2 a 12 átomos de carbono, o qual contém eventualmente pelo menos um heteroátomo, especialmente na forma de éter, oxigênio ou nitrogênio amínico terciário.

Além disso, X representa O, S ou $N-R^8$, sendo que nesse caso, R^8 representa ou um radical hidrocarboneto monovalente com 1 a 20 átomos de carbono, que apresenta eventualmente pelo menos um grupo de éster de ácido carboxílico, nitrila, nitro, éster de ácido fosfônico, grupo sulfona ou éster de ácido sulfônico, ou representa um substituinte da fórmula (III).



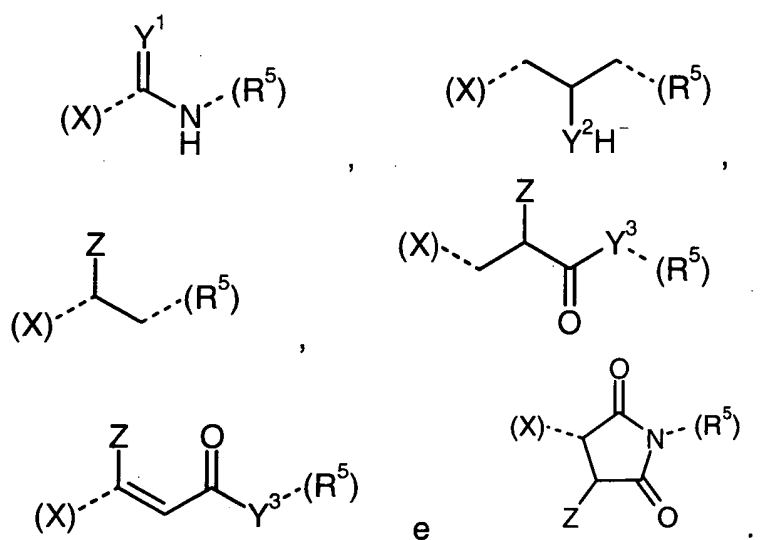
Além disso, A representa um grupo reativo, o qual é selecionado do grupo que abrange



20

Nesse caso, os substituintes Y^1 representam O ou S, Y^2 representa O, S ou N-H, Z representa H ou CH_3 e Y^3 representa O ou N-H. Além

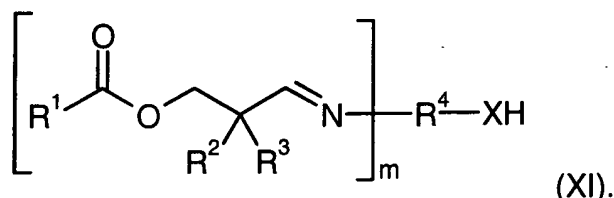
disso, R^5 representa ou um radical orgânico $(p+q)$ -valente. Um tal radical contém eventualmente heteroátomos e pode ser obtido mediante remoção de $p+q$ radicais A de $R^5-[A]_{p+q}$. Ou o substituinte R^5 representa N, NR^{14} , O, $OC(O)O$, Si, $P(O)O_3$ ou SO_2 . Nesse caso, o substituinte R^{14} representa um radical hidrocarboneto monovalente com 1 a 20 átomos de carbono. Finalmente, Q representa um substituinte, o qual é selecionado do grupo que abrange



As linhas tracejadas nas fórmulas representam as ligações para os substituintes indicados.

O composto contendo aldimina da fórmula (I) é produzível através da reação de pelo menos uma aldimina da fórmula (XI) contendo um hidrogênio ativo com pelo menos um composto **D**, que porta mais do que um grupo reativo, o qual pode realizar reações de adição com o grupo XH. O grupo reativo XH da aldimina da fórmula (XI) que porta o hidrogênio ativo, reage nesse caso, em uma reação de adição com um ou mais grupos reativos do composto **D** para formar um composto contendo aldimina mencionado também "produto de adição". O termo "hidrogênio ativo" no presente documento designa um átomo de hidrogênio desprotonizável, ligado a um átomo de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. O termo "grupo reativo contendo um hidrogênio ativo" designa um grupo funcional que apresenta um hidrogênio ativo, especialmente um grupo amino primário ou secundário, um grupo hidroxila, um grupo mercapto ou um grupo uréia. Atributos de substâncias, tais

como "contendo aldimina" ou "contendo isocianato", apontam para o fato, de que os grupos funcionais designados, isto é, grupos aldimino ou grupos isocianato, estão contidos nas substâncias.

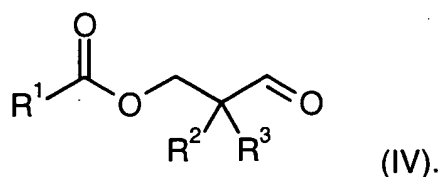


Os substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e X, bem como o índice m têm os significados já publicados para o composto contendo aldimina da fórmula (I).

A aldimina da fórmula (XI) é preparável a partir de pelo menos um aldeído alifático **A** estericamente impedido e pelo menos uma amina alifática **B**, de modo correspondente à fórmula $[\text{H}_2\text{N}]_m - \text{R}^4 - \text{XH}$, que além de um ou mais grupos amino primários, ainda apresenta um outro grupo reativo contendo um hidrogênio ativo.

A reação entre o aldeído **A** e a amina **B** é efetuada em uma reação de condensação com dissociação de água. Tais reações de condensação são bem conhecidas e descritas, por exemplo, em Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Vol. XI/2, página 73 e seguintes. Nesse caso, o aldeído **A** em relação aos grupos amino primários da amina **B** é aplicado estequiometricamente ou em excesso estequiométrico. Usualmente, tais reações de condensação são efetuadas na presença de um solvente, por meio do qual a água formada na reação é azeotropicamente removida. Para a preparação das aldiminas da fórmula (XI), no entanto, prefere-se um processo de preparação sem o uso de solventes, em que a água formada na condensação é diretamente removida por meio de aplicação de vácuo da mistura de reação. Através da preparação livre de solvente, resulta uma destilação do solvente após a realização da preparação, o facilita o processo de preparação. Além disso, dessa maneira a aldimina está livre de resíduos de solventes, os quais podem provocar um odor perturbador.

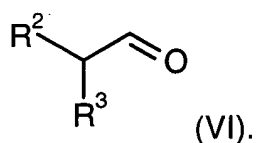
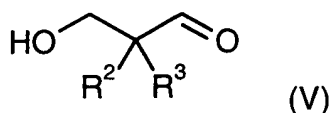
Para a preparação da aldimina da fórmula (XI) aplica-se pelo menos um aldeído alifático **A** estericamente impedido da fórmula (IV).



Na fórmula (IV), R^1 , R^2 e R^3 têm o mesmo significado como para a fórmula (I).

O aldeído **A** é inodoro. Por uma substância "inodora" entende-se uma substância, que é tão pobre em odor, que ela não pode ser cheirada
5 pela maioria dos indivíduos humanos, isto é, não é perceptível pelo nariz.

O aldeído **A** é preparado, por exemplo, a partir de um ácido carboxílico R^1 -COOH e um β -hidroxialdeído da fórmula (V) em uma reação de esterificação. Essa esterificação pode ser efetuada por métodos conhecidos, descrita, por exemplo, em Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Vol. VIII, páginas 516-528. O β -aldeído da fórmula (V) é obtido,
10 por exemplo, em uma adição de aldol cruzada a partir de formaldeído (ou formas oligômeras de formaldeído, tal como paraformaldeído ou 1,3,5-trioxano) e um aldeído da fórmula (VI).



Nas fórmulas (V) e (VI), R^2 e R^3 têm o mesmo significado como
15 descrito para a fórmula (I).

A preparação do aldeído **A** é efetuada preferencialmente livre de solvente. Nesse caso, o β -hidroxialdeído da fórmula (V) sem o uso de solventes é reagido diretamente com o ácido carboxílico, sendo que a água formada na esterificação é removida no vácuo. Além disso, é preferível, executar as reações de aldol e esterificação que levam ao aldeído **A** a partir de
20 substâncias básicas em um estágio de processo comum, como reação de etapa única.

Como ácidos carboxílicos R^1 -COOH adequados para a esterifi-

cação com os β -hidroxialdeídos da fórmula (V) sejam mencionados, por exemplo, os seguintes: ácidos carboxílicos alifáticos saturados, tais como ácido enântico, ácido caprílico, ácido pelargônico, cáprico, ácido undecanóico, ácido láurico, ácido tridecanóico, ácido mirístico, ácido pentadecanóico, ácido palmítico, ácido margarínico, ácido esteárico, ácido nonadecanóico, ácido aráquico; ácidos carboxílicos alifáticos monoinsaturados, tais como ácido palmitoleico, ácido oléico, ácido erúcido; ácidos carboxílicos alifáticos poliinsaturados, tais como ácido linólico, ácido linolênico, ácido elaeosteárico, ácido araquidônico; ácidos carboxílicos cicloalifáticos, tal como ácido ciclohexanocarboxílico; ácidos carboxílicos arilalifáticos, tal como ácido fenilacético; ácidos carboxílicos aromáticos, tais como ácido benzóico, ácido naftóico, ácido toluílico, ácido anísico; isômeros desses ácidos; misturas de ácidos graxos da saponificação técnica de óleos e graxas naturais, tais como, por exemplo, óleo de colza, óleo de semente de girassol, óleo de linhaça, óleo de oliveira, óleo de coco, óleo de caroço de palma e óleo de palmiste; bem como ésteres monoalquílicos e arílicos de ácido dicarboxílico, tais como são obtidos a partir da esterificação simples de ácidos dicarboxílicos, tais como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido córtico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecanóico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidroisoftálico, ácido hexahidrotereftálico, diácido de 3,6,9-trioxaundecanóico e derivados semelhantes de polietilenoglicol, com álcoois, tais como metanol, etanol, propanol, butanol, homólogos superiores e isômeros desses álcoois.

Preferem-se o ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linólico, ácido linolênico, os isômeros desses ácidos, bem como misturas técnicas de ácidos graxos, os quais contêm esses ácidos. O ácido láurico é particularmente preferido.

Aldeídos adequados da fórmula (VI) para a reação com formaldeído para formar β -hidroxialdeídos da fórmula (V) são, por exemplo, isobutiraldeído, 2-metilbutiraldeído, 2-etilbutiraldeído, 2-metilvaleraldeído, 2-etilcapronaldeído, ciclopentanocarboxaldeído, ciclohexanocarboxaldeído, 1,2,3,6-

tetrahidrobenzaldeído, 2-metil-3-fenilpropionaldeído, 2-fenil-propionaldeído e difenilacetaldeído. O Isobutiraldeído é preferido.

β-hidroxi aldeídos adequados da fórmula (V) são, por exemplo, os produtos da reação de formaldeído com os aldeídos da fórmula (VI) mencionados acima como sendo adequados. O 3-hidroxipivalaldeído é preferido.

A amina **B** é uma amina alifática, que além de um ou mais grupos amino primários, apresenta ainda um outro grupo reativo, o qual contém um hidrogênio ativo. O termo "grupo amino primário" designa no presente documento, um grupo NH₂, que está ligado a um radical orgânico, enquanto o termo "grupo amino secundário" designa um grupo NH, que está ligado a dois radicais orgânicos. O termo "amina alifática" designa compostos, que contêm pelo menos um grupo amino, que está ligado a um radical alifático, cicloalifático ou arilalifático. Com isso, eles se distinguem das aminas aromáticas, nas quais o grupo amino está diretamente ligado a um radical aromático, tal como, por exemplo, na anilina ou 2-aminopiridina.

Como aminas **B** prestam-se, por exemplo, os compostos mencionados a seguir:

- hidroxi aminas alifáticas, tais como 2-aminoetanol, 2-metilaminoetanol, 1-amino-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 4-amino-2-butanol, 2-amino-2-metilpropanol, 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 7-amino-1-heptanol, 8-amino-1-octanol, 10-amino-1-decanol, 12-amino-1-dodecanol, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxietilbenzeno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol; derivados de glicóis que portam um grupo amino primário, tais como dietilenoglicol, dipropilenoglicol, dibutilenoglicol e oligômeros superiores e polímeros desses glicóis, por exemplo, 2-(2-aminoetóxi)-etanol, trietilenoglicol-monoamina, α-(2-hidroximetiletil)-ω-(2-amino-metiletóxi)-poli(óxi(metil-1,2-etanodiila)); derivados de álcoois tri- ou polivalentes polialcoxilados ou de diaminas polialcoxiladas que portam um grupo hidroxila e um ou mais grupos amino primários; produtos da cianoetilação simples e subsequente hidrogenação de glicóis, por exemplo, 3-(2-hidroxietóxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxietóxi)-etóxi)-propilamina, 3-(6-hidroxi-hexilóxi)-propilamina;

- mercaptoaminas alifáticas, tais como 2-aminoetanotiol (cisteína-

mina), 3-aminopropanotiol, 4-amino-1-butanotiol, 6-amino-1-hexanotiol, 8-amino-1-octanotiol, 10-amino-1-decanotiol, 12-amino-1-dodecanotiol; amino-tiossacarose, tal como 2-amino-2-desóxi-6-tioglicose;

- aminas alifáticas di- ou polivalentes, que além de um ou mais
- 5 grupos amino primários, portam um grupo amino secundário, tal como N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-butil-1,2-etanodiamina, N-hexil-1,2-etanodiamina, N-(2-etil-hexil)-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, 4,4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, N-amino-etil-piperazina, dietilenotriamina (DETA), bis-hexametilenotriamina
- 10 (BHMT); di- e triaminas da cianoetilação ou cianobutilação de mono- e diaminas primárias, por exemplo, N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-hexil-1,3-propanodiamina, N-(2-etil-hexil)-1,3-propanodiamina, N-dodecil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 3-metilamino-1-pentilamina, 3-etilamino-1-pentilamina,
- 15 3-butil-amino-1-pentilamina, 3-hexilamino-1-pentilamina, 3-(2-etil-hexil) amino-1-pentilamina, 3-dodecilamino-1-pentilamina, 3-ciclohexilamino-1-pentilamina, dipropilenotriamina (DPTA), N3-(3-aminopentil)-1,3-pentanodiamina, N5-(3-amino-propil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina e diamina graxa, tal como N-alquil-1,3-propano-
- 20 diamina de coco, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-alquil-1,3-propanodiamina de soja, N-alquil-1,3-propanodiamina sebácea ou N-(C₁₆₋₂₂-alquil)-1,3-propanodiamina, tais como são obteníveis, por exemplo, pelo nome comercial Duomeen® da Akzo Nobel; os produtos da adição do tipo da de Michael de di-
- 25 ou poliaminas alifáticas primárias com acrilnitrila, diésteres de ácido maléico ou fumárico, diésteres de ácido citracônico, ésteres de ácido acrílico e metacrílico e diésteres de ácido itacônico, reagidos na proporção molar de 1:1;

- uréias trissubstituídas, as quais portam um ou mais grupos amino primários, tais como N-(2-aminoetil)-etilenouréia, N-(2-aminoetil)-propilenouréia ou N-(2-aminoetil)-N'-metiluréia.

- 30 Hidróxi- e mercaptoaminas alifáticas especialmente adequadas são aquelas, nas quais o grupo amino primário é separado do grupo hidroxila, respectivamente do grupo mercapto por uma cadeia de pelo menos 5 á-

tomos ou por um anel, tal como, por exemplo, no 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol, 7-amino-1-heptanol, 8-amino-1-octanol, 10-amino-1-decanol, 12-amino-1-dodecanol, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxietilbenzeno, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetóxi)-etanol, trietilenoglicol-mono-

5 amina, α -(2-hidroximetiletil)- ω -(2-aminometiletóxi)-poli(óxi(metil-1,2-etanodila)), 3-(2-hidroxietóxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxietóxi)-etóxi)-propilamina, 3-(6-hidroxi-hexilóxi)-propilamina, 6-amino-1-hexanotiol, 8-amino-1-octanotiol, 10-amino-1-decanotiol e 12-amino-1-dodecanotiol.

Como amina **B**, são preferidas aminas alifáticas bi- ou polivalentes, que além de um ou mais grupos amino primários, portam um grupo amino secundário, especialmente N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-ciclohexil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N-etil-1,3-propanodiamina, N-butil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 4-aminometil-piperidina, 3-(4-aminobutil)-piperidina, DETA, DPTA,

15 BHMT e diaminas graxas, tais como N-alkil-1,3-propanodiamina de coco, N-oleoil-1,3-propanodiamina, N-alkil-1,3-propanodiamina de soja e N-alkil-1,3-propanodiamina sebáica. Também são preferidas hidróxi- e mercaptoaminas alifáticas, nas quais o grupo amino primário é separado do grupo hidróxi, respectivamente, do mercapto por uma cadeia de pelo menos 5 á-

20 tomos ou por um anel, especialmente 5-amino-1-pentanol, 6-amino-1-hexanol e homólogos superiores dos mesmos, 4-(2-aminoetil)-2-hidroxietilbenzeno, 3-amino-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 2-(2-aminoetóxi)-etanol, trietilenoglicol-monoamina e oligômeros e polímeros superiores dos mesmos, 3-(2-hidroxietóxi)-propilamina, 3-(2-(2-hidroxietóxi)-etóxi)-propilamina, bem

25 como 3-(6-hidroxi-hexilóxi)-propilamina.

A reação entre um aldeído **A** e uma amina **B** leva, nesse caso, a hidroxialdiminas, quando se aplica como amina **B** uma hidroxiamina; a mercaptoaldiminas, quando se aplica como amina **B** uma mercaptoamina; a aminoaldiminas, quando se aplica como amina **B** uma amina bi- ou polivalente, que além de um ou mais grupos amino primários, porta um ou mais grupos amino secundários; ou a aldiminas de uréia, quando se aplica como amina **B** uma uréia trissubstituída, que porta um ou mais grupos amino primá-

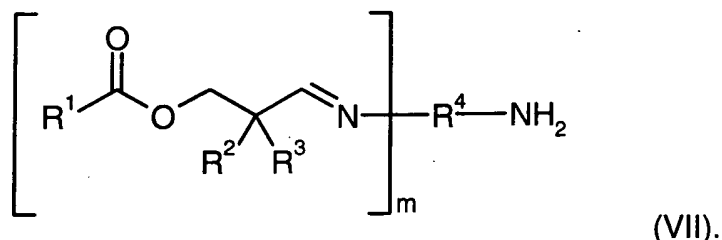
30

rios.

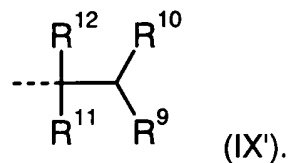
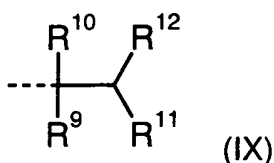
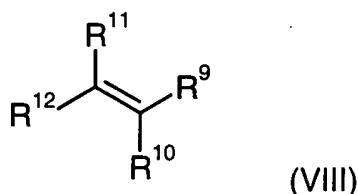
Em uma forma de concretização, as aldiminas da fórmula (XI) apresentam um substituinte $N-R^8$ como substituinte X. Tais aldiminas da fórmula (XI) podem ser preparadas pelo fato, de que pelo menos um aldeído

5 alifático **A** estericamente impedido da fórmula (IV) reage com pelo menos uma amina alifática primária bi- ou polivalente **C** da fórmula $[H_2N]_m-R^4-NH_2$ em um primeiro estágio para formar um produto intermediário da fórmula (VII), que além de um ou mais grupos aldimino, ainda contém um grupo amino primário e em seguida, esse produto intermediário é reagido em um se-

10 gundo estágio em uma reação de adição com um receptor de Michael da fórmula (VIII) em uma proporção do número de ligações duplas: número de grupos $NH_2 = 1:1$. Nesse caso, forma-se uma aminoaldimina, que além de um ou mais grupos aldimino, ainda contém pelo menos um, preferencialmente exatamente um grupo amino secundário.



15 Na fórmula (VII), m, R^1 , R^2 , R^3 e R^4 têm o mesmo significado tal qual descrito para fórmula (I).



Dessa maneira, formam-se aldiminas da fórmula (XI), nas quais X representa radicais $N-R^8$ e R^8 representa um radical hidrocarboneto monovalente da fórmula (IX) ou (IX'). Nas fórmulas (VIII), (IX) e (IX'), nesse ca-

so, R^9 representa um radical, o qual é selecionado do grupo que consiste em $-\text{COOR}^{13}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$, $-\text{SO}_2\text{R}^{13}$ e $-\text{SO}_2\text{OR}^{13}$ e R^{10} representa um átomo de hidrogênio ou um radical do grupo que consiste em $-\text{R}^{13}$, $-\text{COOR}^{13}$ e $-\text{CH}_2\text{COOR}^{13}$ e R^{11} e R^{12} independentes uns dos outros, representam um
 5 átomo de hidrogênio ou um radical do grupo que consiste em $-\text{R}^{13}$, $-\text{COOR}^{13}$ e $-\text{CN}$, em que R^{13} representa um radical hidrocarboneto monovalente com 1 a 20 átomos de carbono.

A amina **C** é uma amina alifática com pelo menos dois grupos amino primários. Exemplos de aminas **C** adequadas são poliaminas alifáticas, tais como etilenodiamina, 1,2- e 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3- e 1,4-butanodiamina, 1,3- e 1,5-pentanodiamina, 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina, 1,6-hexametilenodiamina (HMDA), 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-hexametilenodiamina e misturas dos
 10 mesmos (TMD), 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 2,4-dimetil-1,8-octanodiamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 2-metil-1,9-nonanodiamina, 5-metil-1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, isodecanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, metil-bis-(3-aminopropil)amina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,3-diaminopentano (DAMP), 2,5-dimetil-1,6-hexametilenodiamina; poliaminas cicloalifáticas, tais como 1,2-, 1,3- e 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano (H_{12}MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etil-5-metilciclohexil)-metano (M-MECA), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforonodiamina ou IPDA), 2- e 4-metil-1,3-
 20 diaminociclohexano e misturas dos mesmos, 1,3- e 1,4-bis-(aminometil) ciclohexano, 1,3,5-tris-(aminometil)ciclohexano, 1-ciclohexil-amino-3-aminopropano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2,2,1]heptano (NBDA, produzido pela Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tríciclo-[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDA), 3,9-bis-(3-aminopropil)-
 25 2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano; poliaminas arilalifáticas, tais como 1,3-xililenodiamina (MXDA), 1,4-xililenodiamina (PXDA), 1,3,5-tris-(aminometil)benzeno; poliaminas alifáticas contendo grupos éter, tais como éter bis-(2-

aminoetílico), 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina e oligômeros superiores dos mesmos; polioxialquilenos-poliaminas com teoricamente dois ou três grupos amino, obteníveis, por exemplo, pelo nome Jeffamine® (produzida pela Hunstman Chemicals). Preferem-se di- ou triaminas, nas quais os grupos amino primários são separados por uma cadeia de pelo menos 5 átomos ou por um anel, especialmente 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,6-hexametilenodiamina, 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-hexametilenodiamina e misturas dos mesmos, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,3- e 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3- e 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2,2,1]heptano, 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo-[5,2,1,0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDA), 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, 1,3- e 1,4-xililenodiamina, 1,3,5-tris-(aminometil)benzeno bem como polioxialquilenos-poliaminas com teoricamente dois ou três grupos amino, obteníveis, por exemplo, pelo nome Jeffamine® (produzida pela Hunstman Chemicals).

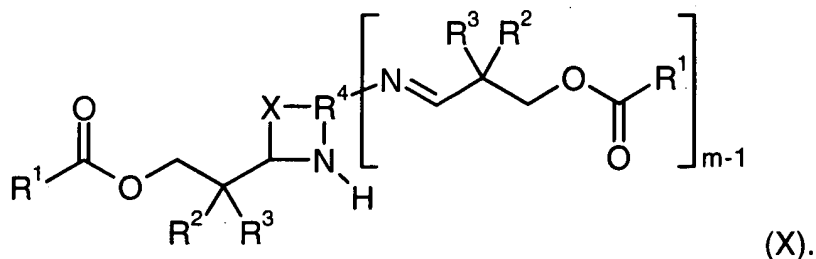
Exemplos de receptores de Michael adequados da fórmula (VIII) são diésteres de ácido maléico ou fumárico, tais como maleinato de dimetila, maleinato de dietila, maleinato de dibutila, fumarato de dietila; diéster de ácido citracônico, tal como citraconato de dimetila; ésteres de ácido acrílico ou metacrílico, tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de laurila, (met)acrilato de estearila, (met)acrilato de tetrahidrofurila, (met)acrilato de isobornila; diésteres de ácido itacônico, tal como itaconato de dimetila; ésteres de ácido cinâmico, tal como cinamato de metila; diésteres de ácido vinilfosfônico, tal como éster dimetílico de ácido vinilfosfônico; ésteres de ácido vinilsulfônico, especialmente éster arílico de ácido vinilsulfônico; vinilsulfonas; vinilnitrilas, tais como acrilnitrila, 2-pentenonitrila ou fumaronitrila; 1-nitroetilenos, tal como β -nitroestireno; e produtos de condensação de Knoevenagel, tais como, por exemplo, aqueles de diésteres de ácido malônico e aldeídos, tais como formaldeído, acetaldeído ou benzaldeído. Os diésteres de ácido maléico, ésteres de ácido

acrílico, diésteres de ácido fosfônico e vinilnitrilas são preferidos.

A reação do aldeído **A** com a amina **C** para formar o produto intermediário da fórmula (VII) é efetuada em uma reação de condensação com dissociação de água, tal como é descrita mais acima para a reação do aldeído **A** com a amina **B**. Nesse caso, a estequiometria entre o aldeído **A** e a amina **C** é selecionada de maneira tal, que se utilizam m mol de aldeído **A** para 1 mol de amina **C**, a qual contém $m+1$ grupos amino primários. Prefere-se um processo de preparação livre de solventes, em que a água formada na condensação é removida da mistura de reação mediante aplicação de vácuo.

A reação do produto intermediário da fórmula (VII) com o receptor de Michael da fórmula (VIII) é efetuada, por exemplo, pelo fato, de que o produto intermediário é misturado com uma quantidade estequiométrica ou levemente superestequiométrica do receptor de Michael da fórmula (VIII) e a mistura é aquecida a temperaturas de 20 até 110°C até a completa conversão do produto intermediário para a aldimina da fórmula (XI). A reação é preferivelmente efetuada sem o uso de solventes.

As aldimas da fórmula (XI) podem estar eventualmente em equilíbrio com formas cíclicas, tais como são mostradas, por exemplo, na fórmula (X). Essas formas cíclicas, no caso de aminoaldimas, são aminaís cíclicos, por exemplo, imidazolidinas ou tetrahidropirimidinas; no caso de hidroxialdimas, aminoacetais cíclicos, por exemplo, oxazolidinas ou tetrahidrooxazinas; no caso de mercaptoaldimas, tioaminaís cíclicos, por exemplo, tiazolidinas ou tetrahidrotiazinas.



Na fórmula (X), m , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e X têm o mesmo significado tal qual descrito para a fórmula (I).

Surpreendentemente, a maioria das aldimas da fórmula (XI)

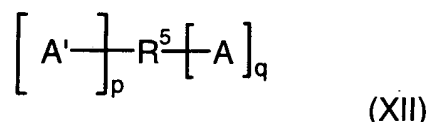
não tem à ciclização. Especialmente para aminoaldiminas pode ser mostrado por meio de métodos espectroscópicos de IV e RMN, que esses compostos estão presentes principalmente na forma de cadeia aberta, isto é, da aldimina, enquanto os cíclicos, isto é, a forma amina, não ocorre ou apenas em traços. Isso contrasta com o comportamento das aminoaldiminas segundo o estado da técnica, tais como são descritas, por exemplo, na US 4.404.379 e US 6.136.942; aquelas estão presentes, a saber, principalmente na forma cicloaminal. Também hidróxi- e mercaptoaminas, nas quais o grupo amino primário é separado do grupo hidróxi, respectivamente, do grupo mercapto por uma cadeia de pelo menos 5 átomos ou por um anel, quase não mostram ciclização. A mais ampla ausência de estruturas cíclicas nas aldiminas da fórmula (XI), especialmente com respeito ao seu uso em composições contendo isocianato, é avaliada como vantajosa, pois com isso, as aldiminas são amplamente livres dos átomos de nitrogênio básicos presentes nos amina, oxazolidinas e tioamina, que podem reduzir a estabilidade da composição contendo isocianato ao armazenamento.

As aldiminas da fórmula (XI) são inodoras. Elas são estáveis ao armazenamento em condições adequadas, especialmente com exclusão de umidade. Com entrada de umidade, os grupos aldimino das aldiminas podem hidrolisar formalmente para grupos amino através de estágios intermediários, sendo que o aldeído **A** correspondente, usado para a preparação da aldimina, é libertado. Visto que essa reação de hidrólise é reversível e o equilíbrio química se encontra nitidamente do lado da aldimina, parte-se do fato, de que na ausência de grupos reativos em relação às amina, apenas uma parte dos grupos aldimino hidrolisa parcial ou inteiramente.

Como compostos **D** prestam-se substâncias, as quais portam mais do que um dos seguintes grupos reativos, que podem realizar reações de adição: grupos isocianato, isotiocianato, ciclocarbonato, epóxido, epissulfeto, aziridina, acrílica, metacrílica, 1-etinilcarbonila, 1-propinilcarbonila, maleimida, citraconimida, vinila, isopropenila e alila, bem como compostos com grupos reativos diferentes dos mencionados acima. Os preferidos são grupos isocianato, epóxido, acrílica, maleimida, vinila, isopropenila e alila. O gru-

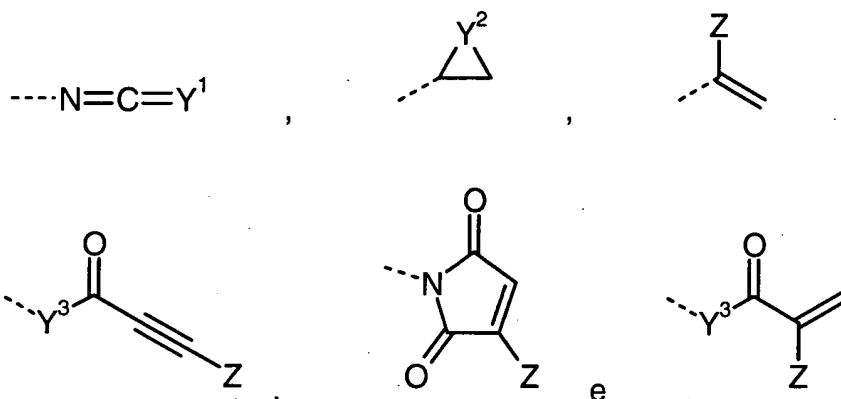
po isocianato é particularmente preferido.

Como compostos **D** valem especialmente compostos da fórmula (XII)



em que A' representa um grupo reativo, que é selecionado do grupo que a-

5 brange



e em que A' é idêntico ao grupo reativo A ou pode ser diferente deste e os outros substituintes e índices são descritos tal como para a fórmula (I).

Exemplos de compostos **D** adequados são

- isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos e aromáticos,
- 10 mono- e/ou oligômeros, bi- ou polyvalentes (poliisocianatos), tais como 1,6-hexametilenodiisocianato (HDI), 2-metilpentameten-1,5-diisocianato, 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilenodiisocianato (TMDI), 1,12-dodecametilenodiisocianato, diisocianato de lisina e diisocianato de éster lisínico, ciclohexan-1,3- e -1,4-diisocianato e misturas desejadas desses isômeros, 1-isocianato-
- 15 3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforonodiisocianato ou IPDI), perhidro-2,4'- e -4,4'-difenilmetanodiisocianato (HMDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- e 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, m- e p-xililenodiisocianato (m- e p-XDI), 1,3,5-tris-(isocianatometil)-benzeno, m- e p-tetrametil-1,3- e -1,4-xililenodiisocianato (m- e p-TMXDI),
- 20 bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftaleno, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'', \alpha''$ -hexametil-1,3,5-mesitilenotriisocianato, isocianatos de ácido dímero- e trímero-graxo, tais como

3,6-bis-(9-isocianatononil)-4,5-di-(1-heptenil)-ciclohexeno (dimerildiisocianato), 2,4- e 2,6-toluilenodiisocianato e misturas desejadas desses isômeros (TDI), 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-difenilmetanodiisocianato e misturas desejadas desses isômeros (MDI), misturas de MDI e homólogos de MDI (MDI ou PMDI
5 polímero), 1,3- e 1,4-fenilenodiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenzeno, naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenila (TODI), tris-(4-isocianatofenil)-metano, tris-(4-isocianatofenil)-tiofosfato; oligômeros desses isocianatos contendo grupos uretodiona, isocianurato ou iminooxadiazinodiona; isocianatos bi- e polivalentes modificados contendo
10 grupos éster, uréia, uretano, biureto, alofanato, carbodiimida, uretonamina ou oxadiazinotriona; bem como polímeros de poliuretano contendo isocianato, isto é, produtos de reação que apresentam mais do que um grupo isocianato de poliisocianatos com substâncias que apresentam dois ou mais grupos hidroxila (os chamados "polióis"), tais como, por exemplo, álcoois, glicóis ou
15 aminoálcoois bi- ou polivalentes, poliéteres, poliésteres, poliacrilatos, policarbonatos ou polihidrocarbonetos polihidróxi funcionais, especialmente poliéteres;

- epóxidos bi- ou polivalentes (poliepóxidos), tais como éter bis-(2,3-epoxiciclopentílico), éter poliglicidílico de álcoois alifáticos e cicloalifáticos
20 cos polivalentes, tais como 1,4-butanodiol, polipropilenoglicóis e 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; éteres poliglicidílicos de fenóis polivalentes, tais como resorcinol, bis-(4-hidroxifenil)-metano (bisfenol-F), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol-A), 2,2-bis-(4-hidróxi-3,5-dibromo-fenil)-propano, 1,1,2,2-tetraquis-(4-hidroxifenil)-etano, produtos de condensação de fenóis com
25 formaldeído, que são obtidos em condições ácidas, tais como novolacas de fenol e novolacas de cresol, bem como éteres poliglicidílicos previamente prolongados com esses álcoois e fenóis ou com ácidos policarboxílicos, tais como, por exemplo, ácidos graxos dímeros ou com uma mistura dos mesmos; ésteres poliglicidílicos de ácidos carboxílicos polivalentes, tais como
30 ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico e ácido hexahidroftálico; derivados de N-glicidila de aminas, amidas e bases de nitrogênio heterocíclicas, tais como N,N-diglicidilanilina, N,N-diglicidiltoluidina, N,N,O-triglicidil-4-

aminofenol, N,N,N',N'-tetraglicidil-bis-(4-aminofenil)-metano, triglicidilcianurato e triglicidilisocianurato;

- compostos que portam grupos acrílica, metacrílica ou acrílamida bi- ou polivalentes, tais como tris-(2-hidroxietil)-isocianurato-tri(met)acrilato, tris-(2-hidroxietil)-cianurato-tri(met)acrilato, N,N',N''-tris-(met)acrilato-perhidrotriazina; acrilatos e metacrilatos bi- ou polivalentes de poliéteres, poliésteres, novolacas, fenóis alifáticos, álcoois, glicóis e poliésterglicóis alifáticos ou cicloalifáticos, bem como derivados mono- e polialcoxilados dos compostos mencionados acima, por exemplo, di(met)acrilato de etilenoglicol, di(met)acrilato de tetraetilenoglicol, di(met)acrilato de tripropilenoglicol, di(met)acrilato de polietilenoglicol, di(met)acrilato de polipropilenoglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol; polibutadienos acrílico ou metacrílico funcionais di- ou polivalentes, poliisoprenos ou copolímeros por blocos dos mesmos; produtos de adição de epóxidos bi- ou polivalentes, tais como os epóxidos mencionados acima com ácido acrílico e metacrílico; (met)acrilatos de poliuretano bi- ou polivalentes; acrílamidas bi- ou polivalentes, tais como N,N'-metileno-bis-acrílamida;

- compostos que portam 1-etinilcarbonila ou 1-propinilcarbonila bi- ou polivalentes;

- compostos bi- ou polivalentes que portam grupos maleimida ou citraconimida, tais como as bis- e poliquis-maleimidas de di- e poliaminas alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas e anidrido de ácido maléico ou citracônico, por exemplo, bis(maleimida) de ácido α,ω -dimerograxo, 4,4'-difenílmetan-bis(maleimida), 1,3-xililen-bis(citraconimida); bis- e poliquis-maleimidas de copolímeros de butadieno/acrilonitrila terminados em amino (por exemplo, obteníveis pelo nome Hycar[®] ATBN da Noveon) e anidrido de ácido maléico ou citracônico; produtos de adição bi- ou polivalentes de di- e poliisocianatos com N-hidroxietilmaleimida; ésteres de álcoois bi- ou polivalentes e ácido 6-maleimidohexanóico;

- compostos que portam grupos vinila e/ou isoprenila bi- ou polivalentes, tais como 1,3- e 1,4-divinilbenzeno, divinilsulfona, cromato de vinila, acetato de dialilidenpentaeritritol, 1,3-diisopropenilbenzeno e 1,3,5-triisopropenilbenzeno, 3-(2-viniloxietóxi)-estireno, divinildimetilsilano, trivinilmetilsilano, trivinilmetoxissilano, diviniltetrametildissiloxano, 1,3-divinil-1,3-difenil-1,3-dimetildissiloxano, 1,3-divinil-tetraetoxidissiloxano, trivinil-pentametiltrissiloxano, 4-viniloxibutóxi-trivinilsilano, tris-(4-viniloxibutóxi)-vinilsilano; éteres vinílicos e isopropenílicos bi- ou polivalentes, tais como éter divinílico, éter isopropenilvinílico, éter trietilenoglicol-divinílico, éter butanodiol-divinílico, éter hexanodiol-divinílico, éter octadecanodiol-divinílico, éter diol-divinílico de ácido dímerograxo e divinilbutiral; ésteres divinílicos de ácidos dicarboxílicos, por exemplo, éster divinílico de ácido adípico;

- compostos que portam grupos alila bi- ou polivalentes, tais como trialilcianurato, trialilisocianurato, trialilfosfato; éteres alílicos bi- ou polivalentes de álcoois e glicóis, bem como derivados mono- e polialcoxilados dos mesmos, por exemplo, 1,4-bis-(alilóxi)-butano, 1,6-bis-(alilóxi)-hexano, éter trietilenoglicol-dialílico, éter bisfenol-A-dialílico, éter 3,3'-dialil-bisfenol-A-dialílico, 3,3'-dialil-bisfenol-A, éter trimetilolpropan-dialílico, éter glicerol-trialílico, éter trimetilolpropan-trialílico, éter pentaeritritol-tetraalílico, ésteres e amidas de ésteres alílicos bi- ou polivalentes de ácidos carboxílicos, por exemplo, dialilftalato, dialiliso- e -tereftalato, dialiloxalato, dialilsebacato, dialilmaleinato, dialilfumarato, dialilitaconato; alilcarbonatos bivalentes, tais como dialilcarbonato, di- e trietilenoglicol-bis-alilcarbonato; produtos de adição bi- ou polivalentes de di- e poliisocianatos com glicidol, álcool alílico ou alilglicóis, por exemplo, 1,6-hexametilen-bis-alilcarbamato;

- bem como compostos bi- ou polivalentes, heterofuncionais, isto é, que portam pelo menos dois grupos reativos diferentes dos mencionados acima (A diferente de A'), tais como 4-alilóxi-fenilisocianato, 1-alquenilisocianatos, tais como vinilisocianato, propenilisocianato e isopropenilisocianato, metacrilato de 2-isocianatoetila, acrilato de 1,2-dimetil-3-isocianatopropila, p-isocianatoestireno, m- e p-isopropenil- α,α -dimetilbenzilisocianato (m- e p-TMI), m- e p-etenil- α,α -dimetilbenzilisocianato, isopropenil- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -

tetrametil-xililenodiisocianato, éter glicidílico, glicidóxi-trivinilsilano, triglicidóxi-vinilsilano, N-(trivinilsililoximetil)-maleimida; produtos de adição heterofuncionais de di- e poliisocianatos com glicidol, álcool alílico, alilglicóis, N-hidroxiethylmaleimida, acrilatos e metacrilatos hidroxifuncionais, tais como acrilato e metacrilato de 2-hidroxietila; produtos de adição heterofuncionais de mono- e policarbodiimidas de di- e poliisocianatos com ácido acrílico ou metacrílico; produtos de adição heterofuncionais de epóxidos bi- ou polivalentes com ácido acrílico ou metacrílico, éter vinilalílico, éter etilenoglicol-vinilalílico, ftalato de vinilalila, éter etilenoglicol-(2-alilfenil)-vinílico, (met)acrilato de alila, acrilato de vinila, (met)acrilato de 2-viniloxietila.

Isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos e aromáticos, bi- ou polivalentes, tais como os poliisocianatos monômeros e oligômeros citados, bem como os produtos de reação que apresentam mais do que um grupo isocianato de poliisocianatos com polióis, especialmente polióis de poliéteres, polióis de poliésteres, polióis de poliacrilatos, polióis de policarbonato, polióis de polihidrocarbonetos e misturas desses pólios são especialmente adequados como compostos **D**.

Dependendo dos grupos reativos do composto **D** e do grupo da aldimina da fórmula (XI) que porta o hidrogênio ativo, a reação de adição pode ser efetuada nucleofilicamente ou radicalmente. Por motivos de simplicidade, o termo "reação de adição" no presente documento também deve abranger reações de substituição de abertura de anel, tal como realizadas, por exemplo, de epóxidos com nucleófilos, pois o resultado de uma tal reação de substituição que não libera o nucleófugo como molécula separada iguala-se a uma reação de adição. A reação de adição decorre de maneira nucleófila, caso o grupo reativo da aldimina que porta o hidrogênio ativo como nucleófilo ataca ataque um grupo reativo eletrófilo do composto **D**, por exemplo, no caso do ataque de um grupo amino ou hidroxila a um grupo isocianato. Como exemplo de uma reação de adição radical pode ser mencionada a reação de um grupo mercapto com um grupo acrílico, sendo que para esse tipo de reação de adição necessita-se geralmente de um iniciador formador de radicais.

A reação entre a aldimina da fórmula (XI) e o composto **D** para o produto de adição, isto é, de um composto da fórmula (I) contendo aldimina, é efetuada em condições conhecidas, tais como são usadas tipicamente para reações entre os grupos reativos participantes da respectiva reação, por exemplo, a 20 até 100°C. A reação é efetuada com o uso de um solvente ou preferencialmente livre de solventes. Eventualmente, podem ser co-utilizados coadjuvantes, tais como, por exemplo, catalisadores, iniciadores ou estabilizadores. A reação com isocianatos para aminoaldiminas é preferencialmente efetuada à temperatura ambiente e sem catalisador, para hidróxi-, mercapto- e uréia-aldiminas, a 40 até 100°C e com o uso de um catalisador, tal como é usado para a reação de uretanização entre isocianatos e álcoois, por exemplo, de um composto organoestanho, de um complexo de bismuto, de um composto amina terciária ou de uma combinação desses catalisadores.

15 Caso a reação seja conduzida estequiometricamente, isto é, com um equivalente em mol de hidrogênio ativo da aldimina para um equivalente em mol de grupos reativos do composto **D** - com o que seus grupos reativos são inteiramente reagidos -, obtém-se como produto de adição uma polialdimina. De maneira simples obtém-se, assim, muitas vezes polialdiminas, sem que para sua produção fosse necessário recorrer às poliaminas primárias correspondentes, as quais estão disponíveis técnica e comercialmente apenas limitadamente. Em função da estrutura, funcionalidade e peso molecular dos compostos **D** e das aldiminas da fórmula (XI), essas polialdiminas podem apresentar propriedades as mais diferentes possíveis; portanto, elas podem ser adaptadas às necessidades de uma determinada aplicação.

Reagindo adequadamente as aldiminas da fórmula (XI) com compostos **D** também podem ser produzidos compostos da fórmula (I) contendo aldimina, os quais são heterofuncionais, isto é, os quais, além de um ou mais grupos aldimina, apresentam mais um ou vários outros grupos reativos acessíveis para polirreações. Compostos da fórmula (I) contendo aldimina heterofuncionais são obtidos, quando a reação entre a aldimina da fórmu-

la (XI) e um composto **D** é efetuada subestequiometricamente, isto é, com menos do que um mol-equivalente de hidrogênio ativo da aldimina para um mol-equivalente de grupos reativos do composto **D**. Nesse caso, o próprio composto **D** pode ser homo ou heterofuncional.

- 5 Os produtos de adição de aldiminas da fórmula (XI) com compostos **D** obtidos da maneira descrita, isto é, compostos contendo aldimina da fórmula (I), são, tal como as aldiminas da fórmula (XI), inodoros. Eles são estáveis ao armazenamento em condições adequadas, especialmente com exclusão de umidade. Produtos de adição heterofuncionais, que além de
- 10 grupos aldimino contêm grupos reativos adicionais, acessíveis para polirreações, são, então, estáveis ao armazenamento, quando, além disso, são mantidos longe de reações de fatores causadores desses grupos reativos, tais como, por exemplo, calor ou radiação UV.

- As aldiminas da fórmula (XI), bem como os compostos da fórmula
- 15 la (I) contendo aldiminas podem ser amplamente usados. Fundamentalmente, eles podem ser usados por toda parte, onde eles podem servir como fonte dos aldeídos da fórmula (IV) e/ou das aminas **B**. Eles podem ser usados especialmente na função de aminas protegidas, respectivamente, de aldeídos protegidos, em sistemas reativos de aldeído e/ou amina e ali, conforme
- 20 a necessidade, visadamente protegidos. De modo especial, eles encontram aplicações em sistemas, nos quais há compostos, que reagem com aminas primárias. A desproteção é efetuada hidroliticamente, por exemplo, através do contato com água ou umidade, especialmente umidade atmosférica.

- Com admissão de umidade, os grupos aldimino das aldiminas
- 25 da fórmula (XI), bem como dos compostos da fórmula (I) contendo aldimina podem hidrolisar formalmente para grupos amino através de estágios intermediários, sendo liberado o aldeído **A** correspondente, usado para a produção da aldimina da fórmula (XI). Visto que essa reação de hidrólise é reversível e o equilíbrio químico se encontra nitidamente do lado da aldimina, parte-se do fato, de que na ausência de grupos reativos em relação às aminas,
- 30 apenas uma parte dos grupos aldimino hidrolisa parcial ou inteiramente. No caso especial de produtos de adição heterofuncionais, que contêm grupos

reativos em relação às aminas, especialmente grupos isocianato, os grupos aldimino hidrolisantes reagem, ao contrário, ulteriormente, por exemplo, com grupos isocianato para grupos uréia. Nesse casos, onde na fórmula (I) os valores de m, p e q são selecionados de maneira tal, que $m \cdot p \leq q$, ocorre

5 reticulação do produto de adição heterofuncional, o qual também sem participação de outras substâncias, pode levar diretamente a um material plástico de alto peso molecular. Nesse caso, a reação dos grupos reativos em relação às aminas com os grupos aldimino hidrolisantes não precisa ser necessariamente efetuada através de grupos amino. Naturalmente, também são

10 possíveis reações com estágios intermediários da reação de hidrólise. Por exemplo, é imaginável, que o grupo aldimino hidrolisante na forma de um semiaminal reaja diretamente com os grupos reativos em relação às aminas.

Como catalisadores para a hidrólise dos grupos aldimino prestam-se por exemplo, ácidos carboxílicos orgânicos, tais como ácido benzóico,

15 co, ácido salicílico ou ácido 2-nitrobenzóico, anidridos de ácidos carboxílicos orgânicos, tais como anidrido de ácido ftálico ou anidrido de ácido hexahidroftálico, ésteres silílicos de ácidos carboxílicos orgânicos, ácidos sulfônicos orgânicos, tais como ácido metanossulfônico, ácido p-toluenossulfônico ou ácido 4-dodecilbenzenossulfônico ou outros ácidos orgânicos ou inorgânicos ou misturas dos ácidos mencionados acima.

20

Os compostos da fórmula (I) contendo aldimina podem ser usados, por exemplo, como elementos de composição para precursores de materiais plásticos. Com o termo "precursores de materiais plásticos" no presente documento, entendem-se compostos orgânicos monômeros, oligômeros ou polímeros - ou aqueles compostos contendo composições homogêneas ou heterogêneas em uma parte essencial -, os quais, com base em

25 seus grupos reativos contidos nestes, acessíveis para polirreações, são capazes de reagir consigo mesmos ou junto com outras moléculas para formar materiais plásticos de alto peso molecular, isto é, polímeros orgânicos, um processo, que de maneira geral, é designado como "endurecimento" ou também como "reticulação" - independente do fato, se as reações que decorrem no endurecimento levam a estruturas covalentes ou reticuladas de outro mo-

30

do. O termo "polirreações" abrange, nesse caso, todos os tipos de reações de poliadição, policondensação e polimerização. O termo "polímero" abrange, no presente documento, tanto um coletivo de macromoléculas quimicamente homogêneas, mas que se distinguem em relação ao grau de polimerização, massa molar e comprimento de cadeia, que foram produzidas por uma polirreação, como também derivados de um tal coletivo de macromoléculas de polirreações, compostos, isto é, que foram obtidos através de reações, tais como, por exemplo, adições ou substituições de grupos funcionais com macromoléculas pretendidas e que podem ser quimicamente homogêneas ou quimicamente heterogêneas. O prefixo "poli" em designações de substâncias, tais como "polialdimina", "poliamina", "poliisocianato" ou "poliol" aponta no presente documento para o fato, de que a respectiva substância contém formalmente mais do que um grupo funcional presente em sua designação por molécula.

Compostos da fórmula (I) que representam polialdiminas, puramente aldimino funcionais, podem ser usados como elementos de composição, especialmente como endurecedores latentes, para precursores de materiais plásticos, os quais contêm grupos reativos, que são reativos em relação aos grupos aldimino como tais ou em formas hidrolisadas dos mesmos.

Compostos heterofuncionais da fórmula (I), os quais, adicionalmente aos grupos aldimino, contêm ainda pelo menos um outro grupo reativo acessível para polirreações, são utilizáveis como elementos de composição, por exemplo, como co-monômeros ou endurecedores latentes, para precursores de materiais plásticos ou, quando o grupo aldimino pode reagir como tal ou após sua hidrólise com os outros grupos reativos presentes no composto da fórmula (I) sob ligação das moléculas, também como os próprios precursores de materiais plásticos. Isso refere-se especialmente ao fato de compostos da fórmula (I) contendo aldimina, que adicionalmente contêm grupos isocianato.

Precursores de materiais plásticos adequados, nos quais os compostos da fórmula (I) contendo aldimina descritos podem ser aplicados como elementos de composição, por exemplo, como endurecedores latentes ou como co-monômeros, são aqueles, que contêm substâncias com pelo

menos um tipo de grupos reativos, que realizam reações com aldiminas como tais ou após sua hidrólise parcial ou total, que por si só ou em combinação com outras reações levam à reticulação do precursor de material plástico. Exemplos desses grupos reativos são grupos isocianato, isotiocianato, epóxido, epissulfeto e ciclocarbonato. As reações desses grupos reativos com os grupos aldimino podem ser iniciadas por meio de umidade e/ou por calor. Grupos reativos especialmente adequados são grupos isocianato, grupos isotiocianato e grupos epóxido. Como precursores de materiais plásticos também são adequados aqueles precursores de materiais plásticos, que além das substâncias com os grupos reativos mencionados, contêm outras substâncias com grupos acessíveis para polirreações, tais como, por exemplo, grupos aziridina, acrílica, metacrílica, 1-etinilcarbonila, 1-propinilcarbonila, maleimida, citraconimida, vinila, isopropenila, alila ou silanol ou grupos que hidrolisam para grupos silanol.

15 Precusores de materiais plásticos adequados, para os quais os compostos da fórmula (I) contendo aldimina podem ser usados como elementos de composição, por exemplo, como endurecedores latentes ou como co-monômeros, são aqueles, que contêm pelo menos um tipo dos grupos reativos mencionados acima, especialmente grupos isocianato, grupos isotiocianato e grupos epóxido. Como precursores de materiais plásticos também são adequados precursores de materiais plásticos heterofuncionais, isto é, precursores de materiais plásticos, os quais contêm dois ou mais diferentes tipos de grupos reativos acessíveis para polirreações, tais como grupos isocianato, isotiocianato, epóxido, epissulfeto, ciclocarbonato, aziridina, acrílica, metacrílica, 1-etinilcarbonila, 1-propinilcarbonila, maleimida, citraconimida, vinila, isopropenila, alila ou silanol ou grupos que hidrolisam para grupos silanol.

30 Precusores de materiais plásticos especialmente adequados, nos quais os compostos da fórmula (I) contendo aldimina podem ser usados, são composições contendo isocianato, isto é, aqueles precursores de materiais plásticos, que contêm como grupos reativos exclusivamente ou em parte essencial grupos isocianato, que são componente de polímeros de poliuretano.

retano e/ou de poliisocianatos.

Precusores de materiais plásticos adequados, os quais contêm os compostos da fórmula (I) contendo aldimina como componente, podem ser de um componente ou de dois componentes.

- 5 Precusores de materiais plásticos de um componente especialmente adequados são composições de um componente contendo isocianato, as quais contêm pelo menos um composto da fórmula (I) contendo aldimina e pelo menos um polímero de poliuretano **P** contendo isocianato, que representam um produto de reação de poliisocianatos e polióis. O termo "polímero de poliuretano" abrange no presente documento todos os polímeros, os quais são produzidos pelo processo de poliadição de diisocianato. Isso inclui também aqueles polímeros, que são quase ou inteiramente livres de grupos uretano, tais como poliuretanos de poliéteres, poliuretanos de poliésteres, poliuréias de poliéteres, poliuréias, poliuréias de poliésteres, poliisocianuratos, policarbodiimidas e outros.
- 10
- 15

- O polímero de poliuretano **P** contendo isocianato é produzido através da reação de pelo menos um poliol com pelo menos um poliisocianato. Essa reação pode ser efetuada pelo fato, de que o poliol e o poliisocianato são levados à reação eventualmente com a co-utilização de catalisadores adequados, sendo que o poliisocianato é dosado de maneira tal, que seus grupos isocianato estão presentes em excesso estequiométrico em relação aos grupos hidroxila do poliol. O excesso de poliisocianato é selecionado de maneira tal, que no polímero de poliuretano **P** resultante após a reação de todos os grupos hidroxila do poliol remanesce, por exemplo, um teor de grupos isocianato livres de 0,1 - 150% em peso, especialmente 0,5 - 50% em peso, em relação a todo o polímero de poliuretano **P**. Eventualmente, o polímero de poliuretano **P** pode ser produzido com a co-utilização de plastificantes, sendo que os plastificantes usados não contêm grupos reativos em relação aos isocianatos.
- 20
- 25

- 30 Como polióis para a produção de um tal polímero de poliuretano **P** contendo isocianato, podem ser aplicados, por exemplo, os seguintes polióis comerciais ou misturas desejadas dos mesmos:

- polióis de polioxialquilenos, também mencionados polióis de poliéteres ou oligoeteróis, os quais são produtos de polimerização de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- ou 2,3-butileno, tetrahidrofurano ou misturas dos mesmos, eventualmente polimerizados com o auxílio de uma molécula de partida com dois ou mais átomos de hidrogênio ativos, tais como, por exemplo, água, amoníaco ou compostos com vários grupos OH ou NH, tais como, por exemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- e 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, os dipropilenoglicóis e tripropilenoglicóis isômeros, os butanodióis, pentanodióis, hexanodióis, heptanodióis, octanodióis, nonanodióis, decanodióis, undecanodióis isômeros, 1,3- e 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilol-etano, 1,1,1,-trimetilolpropano, glicerina, anilina, bem como misturas dos compostos mencionados acima. Podem ser usados tanto polióis de polioxialquilenos, que apresentam um baixo grau de insaturabilidade (medido segundo ASTM D-2849-69 e indicado em miliequivalente de insaturabilidade por grama de polioli (meq/g)), produzidos, por exemplo, com auxílio dos chamados catalisadores de complexo de cianetos de metal duplo (catalisadores DMC), quanto também polióis de polioxialquilenos com um grau de insaturabilidade mais elevado, produzidos, por exemplo, com auxílio de catalisadores aniônicos, tais como NaOH, KOH, CsOH ou alcoolatos de metais alcalinos.

Particularmente, são adequados polioxialquilenodióis ou polioxialquilenotrióis, especialmente polioxipropilenodióis ou polioxipropilenotrióis. De modo especial, são adequados polioxialquilenodióis ou polioxialquilenotrióis com um grau de insaturabilidade mais baixo do que 0,02 meq/g com um peso molecular na faixa de 1.000 - 30.000 g/mol, bem como polioxipropilenodióis e -trióis com um peso molecular de 400 - 8.000 g/mol. O termo "peso molecular" designa no presente documento, a média de peso molecular M_n . Do mesmo modo, os chamados polióis de polioxipropileno terminados em óxido de etileno ("LEO-end-capped", ethylene oxide-endcapped) são particularmente adequados. Os últimos são polióis de polioxipropilenopolioxietileno especiais, que são obtidos, por exemplo, pelo fato, de que polióis de

polioxipropileno puros, especialmente polioxipropilenodióis e -trióis, após a conclusão da reação de polipropoxilação com óxido de etileno são ulteriormente alcoxilados e com isso, apresentam grupos hidroxila primários.

5 - Polióis de poliéteres enxertados com metacrilato de estireno-acrilnitrila ou com metacrilato de acrilnitrila-metila.

10 - Polióis de poliésteres, também mencionados oligoesteróis, produzidos, por exemplo, a partir de álcoois bi- até trivalentes, tais como, por exemplo, 1,2-etanodiol, dietilenoglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano ou misturas dos álcoois mencionados acima com ácidos dicarboxílicos orgânicos ou seus anidridos ou ésteres, tais como, por exemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido córtico, ácido sebá-

15 ácido, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico e ácido hexahidroftálico ou misturas dos ácidos mencionados acima, bem como polióis de poliésteres de lactonas, tal como, por exemplo, ϵ -caprolactona.

20 - Polióis de policarbonato, tais como são acessíveis através da reação, por exemplo, dos álcoois mencionados acima - aplicados para a formação dos polióis de poliésteres - com dialquilcarbonatos, diarilcarbonatos ou fosgênio.

- Polióis de poliacrilato e polimetacrilato.

25 - Polióis de polihidrocarbonetos, também mencionados oligohidrocarbonóis, tais como por exemplo, copolímeros de etileno-propileno, etileno-butileno ou etileno-propileno-dieno polihidróxi funcionais, tais como são produzidos, por exemplo, pela firma Kraton Polymers ou copolímeros polihidróxi funcionais de dienos, tal como 1,3-butanodieno ou misturas de dieno e monômeros de vinila, tais como estireno, acrilnitrila ou isobutileno ou polióis de polibutadieno polihidróxi funcionais, tais como, por exemplo, aqueles, que são produzidos através da copolimerização de 1,3-butadieno e álcool alílico.

30 - Copolímeros de acrilnitrila/polibutadieno polihidróxi funcionais, tais como podem ser produzidos, por exemplo, a partir de epóxidos ou aminoálcoois e copolímeros de acrilnitrila/polibutadieno terminados em carboxila

(obteníveis comercialmente pelo nome Hycar[®] CTBN da Hanse Chemie).

Esses polióis mencionados apresentam um peso molecular médio de 250 - 30.000 g/mol, especialmente de 1.000 - 30.000 g/mol e uma funcionalidade OH média na faixa de 1,6 até 3.

5 Adicionalmente a esses polióis mencionados, podem ser co-utilizadas pequenas quantidades de álcoois bi- ou polivalentes de baixo peso molecular, tais como, por exemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- e 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, os dipropilenoglicóis e tripropilenoglicóis isômeros, os butanodióis, pentanodióis, hexanodióis, heptanodióis, 10 octanodióis, nonanodióis, decanodióis, undecanodióis isômeros, 1,3- e 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, álcoois graxos dímeros, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, álcoois de açúcares, tais como xilitol, sorbitol ou manitol, açúcares, tal como sacarose, outros álcoois polivalentes, produtos de alcoxilação de baixo peso molecular dos álcoois bi- e polivalentes mencionados acima, bem como misturas 15 dos álcoois mencionados acima na produção do polímero de poliuretano P.

Como poliisocianatos para a produção de um tal polímero de poliuretano contendo isocianato, são usados isocianatos bi- ou polivalentes, monômeros ou oligômeros, tais como foram mencionados como sendo adequados como compostos D. MDI, HDI, TDI e IPDI são especialmente adequados como poliisocianatos. 20

O precursor de material plástico de um componente contém pelo menos um composto da fórmula (I) contendo aldimina, especialmente em uma das formas de execução preferidas já detalhadamente descritas acima. 25 Nesse caso, o composto da fórmula (I) contendo aldimina pode ser produzido de maneira especial e ser incorporado como tal no precursor de material plástico. Mas ele também pode ser produzido in situ, isto é, no decorrer da produção do precursor de material plástico, em que quantidades adequadas de pelo menos uma aldimina da fórmula (XI) e pelo menos um composto D 30 são reagidos in situ, isto é, na presença de outros componentes do precursor de material plástico, para formar o produto de adição. Para produzir as composições de um componente contendo isocianato descritas, pode processar-

se especialmente de maneira tal, que quantidades adequadas de pelo menos uma aldimina da fórmula (XI) e pelo menos um composto **D** são reagidos in situ, sendo que o composto **D** representa preferencialmente um polímero de poliuretano contendo isocianato, tal como foi detalhadamente descrito acima como polímero de poliuretano **P**.

A composição de um componente contendo isocianato contém pelo menos um composto da fórmula (I) contendo aldimina, respectivamente, uma forma de concretização preferida do mesmo, tal como este, respectivamente, estes já foram detalhadamente descritos acima. Nesse caso, o composto da fórmula (I) contendo aldimina pode ser especialmente produzido e misturado com o polímero de poliuretano **P** contendo isocianato. Mas ele também pode ser produzido in situ, isto é, no decorrer da produção da composição contendo isocianato, em que pelo menos uma aldimina da fórmula (XI) é misturada junto com pelo menos um polímero de poliuretano **P** contendo isocianato em uma proporção estequiométrica adequada e com isso, são reagidos para formar o produto de adição.

Tipicamente, o composto da fórmula (I) contendo aldimina está presente em uma quantidade de 0,1 até 300% em peso, preferencialmente 0,5 até 200% em peso e especialmente 1 até 100% em peso, em relação ao precursor de material plástico de um componente, especialmente à composição de um componente contendo isocianato.

No caso de o composto da fórmula (I) contendo aldimina representar um produto de reação que apresenta grupos isocianato livres de um polímero de poliuretano contendo isocianato e uma aldimina da fórmula (XI), o teor do composto contendo aldimina no precursor de material plástico de um componente também pode perfazer até cerca de 1000% em peso, pois uma tal composição reticula sob a influência de água.

É vantajoso, que a composição de um componente contendo isocianato contenha adicionalmente ao composto da fórmula (I) contendo aldimina e ao polímero de poliuretano **P**, pelo menos um catalisador **KAT-1**. Como catalisador **KAT-1** prestam-se compostos, os quais, juntos com grupos isocianato, são estáveis ao armazenamento e os quais aceleram as rea-

ções dos grupos isocianato que levam ao endurecimento da composição, especialmente aquelas com grupos aldimino, bem como com umidade. Como catalisadores **KAT-1** adequados devem ser mencionados ácidos, por exemplo, ácidos carboxílicos orgânicos, tais como ácido benzóico, ácido salicílico ou ácido 2-nitrobenzóico, anidridos de ácidos carboxílicos orgânicos, tais como anidrido de ácido ftálico ou anidrido de ácido hexahidroftálico, ésteres silílicos de ácidos carboxílicos orgânicos, ácidos sulfônicos orgânicos, tais como ácido metanossulfônico, ácido p-toluenossulfônico ou ácido 4-dodecilbenzenossulfônico, ou outros ácidos orgânicos ou inorgânicos; compostos de metais, por exemplo, compostos de estanho, por exemplo, dicarboxilatos de dialquilestanho, tais como diacetato de dibutilestanho, bis-(2-
 5 etil-hexanoato) de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho, dipalmitato de dibutilestanho, diestearato de dibutilestanho, dioleato de dibutilestanho, dilinolato de dibutilestanho, dilinolenato de dibutilestanho, diacetilacetato de dibutilestanho, maleato de dibutilestanho, bis-(octilmaleinato) de dibutilestanho, ftalato de dibutilestanho, dilaurato de dimetilestanho, diacetato de dioctilestanho ou dilaurato de dioctilestanho, mercaptidas de dialquilestanho, tais como bis-(2-etil-hexilmercaptoacetato) de dibutilestanho ou bis-(2-etil-hexil
 10 mercaptoacetato) de dioctilestanho, dicloreto de dibutilestanho, tricloreto de monobutilestanho, tioéster de alquilestanho, óxido de dibutilestanho, óxido de dioctilestanho, carboxilatos de estanho(II), tais como octoato de estanho(II), 2-etil-hexanoato de estanho(II) laurato de estanho(II), oleato de estanho(II) ou naftenato de estanho(II), estanoxanos, tais como estanoxanos de laurila, compostos de bismuto, tais como octoato de bismuto(III), neodecanoato de bismuto(III) ou oxinatos de bismuto(III); compostos de amina terciária fracamente básicos, tais como éter 2,2'-dimorfolinodietílico e outros derivados de éter morfolínico; bem como combinações dos compostos mencionados, especialmente de ácidos e compostos de metais ou de compostos de metais e compostos contendo grupos amino.

30 O precursor de material plástico de um componente contém eventualmente outros componentes, tais como são usualmente aplicados de acordo com o estado da técnica. De modo especial, a composição de um

componente contendo isocianato contém eventualmente um ou mais dos seguintes coadjuvantes e aditivos:

- plastificantes, por exemplo, ésteres de ácidos carboxílicos orgânicos ou seus anidridos, ftalatos, tais como, por exemplo, dioctilftalato ou diisodecilftalato, adipatos, tal como, por exemplo, dioctiladipato, sebacatos, polióis, tais como, por exemplo, polióis de polioxiálquilenos ou polióis de poliésteres, ésteres de ácidos fosfórico e sulfônico orgânicos ou polibutenos;
- solventes, por exemplo, cetonas, tais como acetona, metiletilcetona, diisobutylcetona, acetilacetona, óxido de mesitila, bem como cetonas cíclicas, tais como metilciclohexanona e ciclohexanona; ésteres, tais como acetato de etila, acetato de propila ou acetato de butila, formiatos, propionatos ou malonatos; éteres, tais como éter de cetona, éter de éster e éteres dialquílicos, tais como éter diisopropílico, éter dietílico, éter dibutílico, éter dietilenoglicoldietílico, bem como éter etilenoglicoldietílico; hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, tais como tolueno, xileno, heptano, octano, bem como diversas frações de petróleo, tais como nafta, "white spirit", éter de petróleo ou benzina; hidrocarbonetos halogenados, tais como cloreto de metileno; bem como lactamas N-alkiladas, tais como, por exemplo, N-metilpirrolidona, N-ciclohexilpirrolidona ou N-dodecilpirrolidona;
- materiais de enchimento inorgânicos e orgânicos, tais como, por exemplo, carbonatos de cálcio moídos ou precipitados, os quais são eventualmente revestidos com estearatos, especialmente carbonato de cálcio revestido finamente dividido, fuligens, caulim, óxidos de alumínio, ácidos silícicos, PVC em pó ou esferas ocas; fibras, por exemplo, de polietileno; pigmentos;
- outros catalisadores usuais na química de poliuretanos;
- diluentes reativos e reticuladores, por exemplo, poliisocianatos, tais como MDI, PMDI, TDI, HDI, 1,12-dodecametilenodiisocianato, ciclohexano-1,3- ou 1,4-diisocianato, IPDI, perhidro-2,4'- e -4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- e 1,4-tetrametilxililenodiisocianato, oligômeros e polímeros desses poliisocianatos, especialmente isocianuratos, carbodiimidas, uretoniminas, biuretos, alofanatos e iminooxadiazindionas dos poliisocianatos men-

cionados, produtos de adição de poliisocianatos com polióis de cadeia curta, bem como dihidrazida de ácido adípico e outras dihidrazidas;

5 - poliaminas latentes, tais como, por exemplo, polialdiminas, polietiminas, polienaminas polioxazolidinas, poliaminas adsorvidas ou micro-encapsuladas em uma zeólita, bem como complexos de amina-metais, preferencialmente polialdiminas, polialdiminas da reação de uma poliamina alifática primária com um aldeído, especialmente um aldeído **A**, tal como, por exemplo, 2,2-dimetil-3-acilóxi-propanal, especialmente 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal, bem como complexos entre metilenodianilina (MDA) e cloreto de

10 sódio (obtenível como dispersão em dietil-hexilftalato ou diisodeciltalato sob o nome comercial Caytur® 21 da Crompton Chemical);

 - agentes de secagem, tais como, por exemplo, p-tosilisocianato e outros isocianatos reativos, ésteres de ácido ortofórmico, óxido de cálcio; viniltrimetoxissilano ou outros silanos que hidrolisam rapidamente, tais como,

15 por exemplo, organoalcoxissilanos, os quais apresentam um grupo funcional na posição α em relação ao grupo silano ou peneiras moleculares;

 - modificadores de reologia, tais como, por exemplo, espessantes, por exemplo, compostos de uréia, ceras de poliamida, bentonitas ou ácidos silícicos pirogênicos;

20 - transmissores de adesão, especialmente silanos, tais como, por exemplo, epoxissilano, vinilsilanos, (met)acriilsilanos, isocianatossilanos, carbamatossilanos, S-(alquilcarbonil)-mercaptossilanos e aldiminossilanos, bem como formas oligômeras desses silanos;

 - estabilizadores contra calor, radiação solar e UV; substâncias

25 inibidoras de chamas;

 - substâncias tensoativas, tais como, por exemplo, umectantes, agentes de decurso, agentes de desarejamento ou desespumantes;

 - biocidas, tais como, por exemplo, algicidas, fungicidas ou substâncias inibidoras do crescimento de fungos;

30 bem como outras substâncias usualmente aplicadas em composições de um componente contendo isocianato.

Os precursores de materiais plásticos de um componente, espe-

- cialmente a composição de um componente contendo isocianato, dispõe de uma boa estabilidade ao armazenamento na ausência de fatores causadores de reações de reticulação dos grupos reativos presentes no precursor de material plástico, especialmente de umidade, calor ou radiação UV. A composição de um componente contendo isocianato dispõe de uma boa estabilidade ao armazenamento, especialmente na ausência de umidade, por exemplo, em uma embalagem ou disposição hermética, tal como, por exemplo, em um barril, um saco ou em um cartucho. Com os termos "estável ao armazenamento" e "estabilidade ao armazenamento" em relação com um precursor de material plástico, designa-se no presente documento o fato, de que a viscosidade do precursor de material plástico com armazenamento adequado não aumenta no espaço de tempo considerado ou no máximo aumenta tanto, que o precursor de material plástico continua sendo utilizável da maneira prevista.
- 15 Sob a influência de umidade, por exemplo, em contato com ar úmido ou após misturar água ou com forte aquecimento ou sob a influência de radiação UV ou sob a influência de uma combinação desses fatores, o precursor de material plástico endurece rapidamente para um material plástico de alto peso molecular. De modo especial, a composição contendo isocianato endurece rápida e inteiramente sob a influência de umidade para um material plástico de poliuretano amplamente livre de adesão. O endurecimento decorre sem formação de bolhas, pois os grupos isocianato reagem parcial ou inteiramente com os grupos aldimino hidrolisantes, sendo que se forma somente pouco ou mesmo nenhum CO₂. O endurecimento é adicionalmente acelerado pela presença de catalisadores para a hidrólise dos grupos aldimino, por exemplo, os ácidos carboxílicos ou ácidos sulfônicos orgânicos já mencionados, sem que nesse caso, ocorra a formação de bolhas. A umidade necessária para o endurecimento pode ser proveniente do ar (umidade atmosférica), sendo que o precursor de material plástico endurece de fora para dentro devido a difusão da umidade. Mas o precursor de material plástico também pode ser posto em contato com um componente contendo água, por exemplo, mediante revestimento, por exemplo, com um agente de

alisamento, mediante borrifação o por meio de processos de imersão ou o precursor de material plástico pode ser acrescido de um componente contendo água, por exemplo, na forma de uma pasta aquosa, que é misturada, por exemplo, homogênea ou heterogeneamente com o precursor de material plástico através de um misturador estático.

Tal como já foi mencionado, os precursores de materiais plásticos adequados, os quais contêm compostos da fórmula (I) contendo aldimina como componentes, também podem ser de dois componentes. Precursores de materiais plásticos de dois componentes adequados consistem em dois componentes **K1** e **K2**, sendo que pelo menos um dos componentes **K1** ou **K2** contém pelo menos um composto da fórmula (I) contendo aldimina e em que a mistura dos dois componentes **K1** e **K2** leva a um material plástico de alto peso molecular.

As composições de dois componentes contendo isocianato, nas quais o componente **K1** abrange pelo menos um poliisocianato e/ou pelo menos um polímero de poliuretano **P** contendo isocianato e o componente **K2** abrange pelo menos um poliol e/ou pelo menos uma poliamina e pelo menos um dos componentes **K1** ou **K2** contém um composto da fórmula (I) contendo aldimina, são especialmente adequadas como precursores de materiais plásticos de dois componentes.

Os poliisocianatos mencionados para a produção do polímero de poliuretano **P** contendo isocianato são adequados como poliisocianato do componente **K1**. O PMDI ("MDI polímero"), conhecido por exemplo, pelo nome comercial tal como Desmodur[®] VL, Desmodur[®] VL 50, Desmodur[®] VL R 10, Desmodur[®] VL R 20, Desmodur[®] VKS 20 F (todos da Bayer), Isonate[®] M 309, Voranate[®] M 229, Voranate M[®] 580 (todos da Dow) ou Lupranat[®] M 10 R (da BASF), bem como formas de MDI líquidas à temperatura ambiente (o chamado "MDI modificado"), as representam misturas de MDI com derivados de MDI, tais como, por exemplo, carbodiimidas de MDI ou uretoniminas de MDI, conhecidas, por exemplo, por nomes comerciais, tais como Desmodur[®] CD, Desmodur[®] PF, Desmodur[®] PC (todos da Bayer) é especialmente adequado.

Como polímeros de poliuretano **P** contendo isocianato do componente **K1**, prestam-se especialmente aqueles, os quais foram produzidos com o uso de MDI, HDI, TDI ou IPDI.

Os mesmos polióis, que já foram mencionados como sendo adequados para a produção do polímero de poliuretano **P** contendo isocianato, são adequados como polióis do componente **K2**. De modo especial, são adequados polióis altamente funcionais, por exemplo, trióis, tetraóis e polióis de funcionalidade mais elevada; polióis de poliéteres contendo amina ou iniciados com amina (por exemplo, etilenodiamina); polióis de poliéteres de cadeia curta com pesos moleculares de 300 até 2000; polióis hidrófobos, especialmente polióis graxos, tal como, por exemplo, óleo de rícino ou polióis conhecidos pelo nome comercial Sovermol[®] da Cognis; do mesmo modo, prolongadores de cadeia de diol, tais como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, dipropilenoglicol, 1,4-bis-(hidroxietil)-hidroquinona, 1,4-ciclohexanodiol ou N,N'-bis-(hidroxietil)-piperazina.

Por um lado, as poliaminas alifáticas primárias são adequadas como poliaminas do componente **K2**, tais como foram descritas como aminas **C**; por outro lado, poliaminoamidas; poliaminas alifáticas secundárias, tal como, por exemplo, N,N'-dibutil-etilenodiamina; N,N'-di-*tec*-butil-etilenodiamina, N,N'-dietil-1,6-hexanodiamina, 1-(1-metiletil-amino)-3-(1-metiletil-amino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexano (Jefflink[®] 754 da Hunstman), N4-ciclohexil-2-metil-N2-(2-metilpropil)-2,4-pentanodiamina, N,N'-dialquil-1,3-xililenodiamina, bis-(4-(N-alquilamino)-ciclohexil)-metano, polieteraminas N-alquiladas, produtos da adição do tipo de Michael das poliaminas alifáticas primárias citadas exemplarmente com receptores de Michael, tais como diéster de ácido maléico, diéster de ácido fumárico, diéster de ácido citracônico, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico, éster de ácido cinâmico, diéster de ácido itacônico, diéster de ácido vinilfosfônico, éster arílico de ácido vinilsulfônico, vinilsulfonas, vinilnitrilas, 1-nitroetilenos ou produtos de condensação de Knoevenagel, tais como, por exemplo, aqueles de diésteres de ácido malônico e aldeídos, tais como formaldeído, acetaldeído ou benzaldeído; poliaminas alifáticas com grupos amino primários e secundários, tais como, por

exemplo, N-butil-1,6-hexanodiamina; bem como poliaminas aromáticas primárias e/ou secundárias, tais como, por exemplo, m- e p-fenilenodiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA), 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (MOCA), misturas de 3,5-dimetiltio-2,4- e -2,6-toluilenodiamina (à venda como Ethacure[®] 300 da Albemarle), mistura de 3,5-dietil-2,4- e -2,6-toluilenodiamina (DETDA), 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DEA), 3,3',5,5'-tetraetil-2,2'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (M-CDEA), 3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-MIPA), 3,3',5,5'-tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DIPA), 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), 4-amino-N-(4-aminofenil)-benzenossulfonamida, ácido 5,5'-metilenodiantranílico, dimetil-(5,5'-metilenodiantranilato), 1,3-propilen-bis-(4-aminobenzoato), 1,4-butilen-bis-(4-aminobenzoato), bis-(4-aminobenzoato) de óxido de politetrametileno (à venda como Versalink[®] da Air Products), 1,2-bis-(2-aminofeniltio)-etano, N,N'-dialquil-p-fenilenodiamina, N,N'-dialquil-4,4'-diaminodifenilmetano, 2-metilpropil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato) e terc.butil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato).

Também é possível, aplicar poliaminas na forma de derivados, nos quais todos ou uma parte dos grupos amino são bloqueados e somente após sua ativação através de hidrólise e/ou aquecimento, eles reagem com isocianatos. Exemplos desses derivados de poliamina com grupos amino bloqueados são aldiminas polifuncionais, cetiminas, enaminas, oxazolidinas, aminaís, carbonatos de amônio, sais de aminoácido carbônico (carbamatos) ou complexos de amino-metaís. Do mesmo modo, podem ser usadas poliaminas adsorvidas ou microencapsuladas em zeólita.

A composição de dois componentes contendo isocianato contém pelo menos um composto da fórmula (I) contendo aldimina em uma das formas de concretização preferidas já detalhadamente descritas acima.

Tipicamente, o composto da fórmula (I) contendo aldimina está presente em uma quantidade de 0,1 até 500% em peso, preferencialmente 0,5 até 300% em peso e especialmente 1 até 200% em peso, em relação à composição de dois componentes contendo isocianato.

É vantajoso, que a composição de dois componentes contendo

isocianato contenha pelo menos um catalisador **KAT-2**. Compostos, os quais aceleram o endurecimento da composição são adequados como catalisador **KAT-2**. Por um lado, os catalisadores **KAT-1** já mencionados devem ser mencionados como catalisadores **KAT-2** adequados, bem como outros catalisadores, por exemplo, compostos de zinco, manganês, ferro, cromo, cobalto, cobre, níquel, molibdênio, chumbo, cádmio, mercúrio, antimônio, vanádio, titânio, zircônio ou potássio, tais como acetato de zinco(II), 2-etil-hexanoato de zinco(II), laurato de zinco(II), oleato de zinco(II), naftenato de zinco(II), acetilacetato de zinco(II), salicilato de zinco(II), 2-etil-hexanoato de manganês(II), 2-etil-hexanoato de ferro(III), acetilacetato de ferro(III), 2-etil-hexanoato de cromo(III), naftenato de cobalto(II), 2-etil-hexanoato de cobalto(II), 2-etil-hexanoato de cobre(II), naftenato de níquel(II), neodecanoato de fenilmercúrio, acetato de chumbo(II), 2-etil-hexanoato de chumbo(II), neodecanoato de chumbo(II), acetilacetato de chumbo(II), lactato de alumínio, oleato de alumínio, acetilacetato de alumínio(III), diisopropoxititan-bis-(etilacetoacetato), dibutoxititan-bis-(etilacetato), dibutoxititan-bis-(acetilacetoacetato), acetato de potássio, octoato de potássio, compostos de amina terciária, tais como trietilamina, tributilamina, N-etil-diisopropilamina, N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina, pentametil-dietilenotriamina e homólogos superiores dos mesmos, N,N,N',N'-tetrametil-propilenodiamina, pentametil-dipropilenotriamina e homólogos superiores dos mesmos, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, bis-(dimetilamino)-metano, N,N-dimetilbenzilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metil-diciclohexilamina, N,N-dimetil-hexadecilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dimetil-2-feniletilamina, tris-(3-dimetilaminopropil)-amina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis-(dimetilaminoetil)-piperazina, 1,3,5-tris-(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina ou éter bis-(2-dimetilamínico); compostos aromáticos de nitrogênio, tais como 4-dimetilamino-piridina, N-metilimidazol, N-vinilimidazol ou 1,2-dimetilimidazol; amidinas ou guanidinas, tal como 1,1, 3,3-

tetrametilguanidina; compostos de amina terciária contendo átomos de hidrogênio ativos, tais como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 3-(dimetilamino)-propil-diisopropanolamina, bis-(3-(dimetilamino)-propil)-isopropanolamina, bis-(3-dimetilaminopropil)amina, 3-(dimetilamino)-propil-uréia, bases de Mannich, tal como 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol ou 2,4,6-tris-(3-(dimetilamino)-propilaminometil)-fenol, N-hidroxipropilimidazol, N-(3-aminopropil)-imidazol, bem como produtos de alcoxilação e polialcoxilação desses compostos, por exemplo, dimetilaminoetoxietanol; compostos orgânicos de amônio, tal como hidróxido de benziltrimetilamônio ou aminas terciárias alcoxiladas; os chamados catalisadores "delayed action", os quais representam modificações de catalisadores de metais ou amina conhecidos, tais como produtos de reação de aminas terciárias e ácidos carboxílicos ou fenóis, por exemplo, de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano ou DBU e ácido fórmico ou ácido acético; bem como combinações dos compostos mencionados, especialmente de compostos contendo metal e grupos amino.

Adicionalmente ao composto da fórmula (I) contendo aldimina, ao poliisocianato ou polímero de poliuretano **P** contendo isocianato, ao polioli e/ou poliamina e ao catalisador **KAT-2** eventualmente presente, a composição de dois componentes contendo isocianato pode conter outros componentes, sendo que podem ser aplicados os mesmos plastificantes, solventes, materiais de enchimento, catalisadores, diluentes reativos e reticuladores, poliaminas latentes, agentes de secagem, modificadores de reologia, promotores de adesão, estabilizadores, substâncias tensoativas e biocidas, que já foram mencionados para a composição de um componente, bem como outras substâncias usualmente aplicadas em composições de poliuretano de dois componentes. A divisão desses componentes adicionais nos componentes **K1** e **K2** é efetuada de maneira conhecida pelo técnico para composições de poliuretano de dois componentes.

Os componentes **K1** e **K2** guardados separados uns dos outros, são em cada caso estáveis ao armazenamento. Especialmente o componente **K1** precisa ser produzido e armazenado com exclusão de umidade.

Os dois componentes **K1** e **K2** são misturados uns com os outros de maneira adequada apenas pouco antes da aplicação, devendo-se observar, para que no processo de mistura chegue, se possível, pouco ar na composição misturada e que seja mantida uma proporção de mistura adequada. Tão logo os dois componentes entrem em contato uns com os outros, os componentes reativos contidos nos mesmos começam a reagir e dessa maneira, levam ao endurecimento da composição misturada de dois componentes. Os grupos isocianato do componente **K1** reagem especialmente com os grupos aldimino parcial ou inteiramente hidrolisados do componente **K1** ou **K2**, bem como com os grupos hidroxila e/ou amina do componente **K2**. O endurecimento da composição misturada de dois componentes pode ser efetuada à temperatura ambiente; eventualmente ela também pode ser acelerada através da admissão de calor, especialmente quando a composição contém polióis ou poliisocianatos de reação lenta ou quando ela contém poliaminas termicamente latentes, tais como complexos de amina-metal ou poliaminas microencapsuladas, as quais reagem com os grupos isocianato apenas após ultrapassar uma temperatura de ativação, por exemplo, 80-200°C.

A proporção de mistura entre os componentes **K1** e **K2** é selecionada usualmente de maneira tal, que há um determinado excesso de grupos isocianato em relação aos grupos que reagem com grupos isocianato, tais como grupos aldimino, hidroxila e amino. Usualmente, a proporção de mistura é selecionada de maneira tal, que a proporção $([OH] + [NH])/[NCO]$ apresenta um valor de 0,5 até 0,95. Com isso, assegura-se, que a composição de dois componentes misturada endurece para formar um material polímero, sendo que os grupos isocianato em excesso reagem ou com umidade do componente **K2** ou com umidade do ar. Do mesmo modo, deve-se observar, para que entre a mistura dos componentes **K1** e **K2** e a aplicação sobre uma superfície de um substrato não decorra tempo demais, pois uma pré-reação forte demais antes da aplicação dificulta a formação de uma boa adesão em relação à base.

Com base na isenção de odor das aldiminas da fórmula (XI), dos

próprios compostos da fórmula (I) contendo aldimina, como também dos aldeídos **A** liberados na hidrólise dessas substâncias, os precursores de materiais plásticos descritos endurecem sem formação de odor. Dessa maneira, eles também podem ser usados para aplicações previstas com isenção de odor, tais como, por exemplo, para colagens, vedações, revestimentos ou forros no interior de automóveis ou edifícios. Tais aplicações são, por exemplo, adesivos, materiais de vedação, revestimentos ou forros de pisos no acabamento industrial ou reparo ou na construção subterrânea ou na construção acima do solo ou revestimento interno de meios de transporte ou construções. Devem ser mencionadas especialmente aplicações como adesivo elástico no acabamento de automóveis para água ou para a terra, especialmente automóveis, navios, ônibus, caminhões ou trens, bem como aplicações como material de vedação elástico no acabamento de meios de transporte ou construções.

15

Exemplos

Descrição dos métodos de medição

Os espectros **infravermelhos** foram medidos em um aparelho FT-IV 1600 da Perkin-Elmer (unidade de medição ATR horizontal com cristal de ZnSe); as amostras foram aplicadas não diluídas como filmes. As bandas de absorção são indicadas em números de ondas (cm^{-1}) (janela de medição: 400-650 cm^{-1}).

Os **espectros de RMN- ^1H** foram medidos em um espectrômetro do tipo Bruker DPX-300 a 300.13 MHz; os deslocamentos químicos δ são indicados em ppm relativamente ao tetrametilsilano (TMS), as constantes de acoplamento J são indicadas em Hz. As amostras de acoplamento (t, m) foram indicadas, também quando se trata apenas de amostras de pseudoacoplamento.

A **viscosidade** foi medida em um viscosímetro de cone-placa termoestabilizado Physica UM (diâmetro do cone 20 mm, ângulo do cone 1° , distância da ponta do cone-placa é 0,05 mm, velocidade de cisalhamento 10 até 1000 s^{-1}).

O **teor total dos grupos aldimino e grupos amino livres** nos

compostos produzidos ("teor de amino") foi determinado titrimetricamente (com HClO_4 0,1 N em ácido acético glacial, contra cristal violeta) e é sempre indicado em mmol NH_2/g (também quando não se trata apenas de grupos amino primários).

5 Aldiminas da fórmula (XI) contendo um hidrogênio livre

Aldimina AL1

40,64 g (0,143 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob forte agitação, 11,68 g (0,133 mol) de N-metil-1,3-propanodiamina foram adicionados de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos, sendo que a temperatura da mistura de reação subiu para 38°C. Depois, os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar, 80°C). Foram obtidos 49,8 g de um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 5,20 mmols de NH_2/g . O produto apresentou-se em sua maior parte na forma de (aldimina) de cadeia aberta.

IV: 3329 (N-H), 2954sh, 2922, 2852, 789, 1736 (C=O), 1668 (C=N), 1466, 1419sh, 1392, 1374, 1348, 1300, 1249, 1234, 1160, 1112, 1069, 1058, 1021, 996, 938, 886, 876, 820, 722.

RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 K): δ 7,53 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 4,01 (s, 2H, CH_2O), 3,44 (t, 2H, $\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2,58 (t, 2H, NHCH_2), 2,42 (s, 3H, CH_3NH), 2,30 (t, 2H, CH_2CO), 1,76 (t, 2H, $\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 1,61 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ e CH_3NHCH_2), 1,27 (m, 16 H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1,10 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{O}$), 0,89 (t, 3H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}$).

Aldimina AL2

30,13 g (0,106 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob forte agitação, 15,00 g (0,096 mol) de N-ciclohexil-1,3-propanodiamina foram adicionados de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos, sendo que a temperatura da mistura de reação subiu para 36°C. Depois, os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar, 80°C). Foram obtidos 43,2 g de um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 4,39 mmols de NH_2/g . O produto

apresentou-se em sua maior parte na forma de (aldimina) de cadeia aberta.

IV: 3308 (N-H), 2921, 2851, 2659, 1737 (C=O), 1668 (C=N), 1465, 1449, 1418sh, 1393, 1366, 1346, 1301, 1248, 1158, 1111, 1068, 1020, 1002, 938, 888, 845, 797, 721.

- 5 RMN-¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,53 (s, 1H, CH=N), 4,01 (s, 2H, CH₂O), 3,43 (t, 2H, CH=NCH₂CH₂), 2,65 (t, 2H, NHCH₂), 2,40 (s, 1H, Cy-C¹HNH), 2,29 (t, 2H, CH₂CO), 1,86 (m, 2H, 2 Cy-H), 1,72 (m, 4H, 2 Cy-H e CH=NCH₂CH₂), 1,60 (m, 3H, CH₂CH₂CO d CH₃NHCH₂), 1,26 (m, 22 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO e 6 Cy-H), 1,09 (s, 6H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0,88 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).
- 10

Aldimina AL3

- 69,31 g (0,244 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob forte agitação, 14,72 g (0,112 mol) de dipropilenotriamina foram adicionados de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos, sendo que a temperatura da mistura de reação subiu para 36°C. Depois, os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar, 80°C). Foram obtidos 79,7 g de um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 4,17 mmols de NH₂/g. O produto apresentou-se em sua maior parte na forma de (aldimina) de cadeia aberta.
- 15
- 20

IV: 3308 (N-H), 2952sh, 2921, 2851, 1737 (C=O), 1667 (C=N), 1466, 1418sh, 1393, 1373, 1348, 1301, 1248, 1234, 1159, 1111, 1070, 1019, 1001, 936, 875, 722.

- RMN-¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,53 (s, 2H, CH=N), 4,01 (s, 4H, CH₂O), 3,42 (t, 4H, CH=NCH₂CH₂), 2,61 (t, 4H, NHCH₂), 2,29 (t, 4H, CH₂CO), 1,73 (m, 4H, CH=NCH₂CH₂), 1,59 (m, 5H, CH₂CH₂CO e CH₂NHCH₂), 1,25 (m, 32 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO), 1,09 (s, 12 H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0,87 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).
- 25

Aldimina AL4

- 34,15 g (0,120 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob forte agitação, 12,02 g (0,056 mol) de bis-hexametilenotriamina (BHMT-
- 30

HP, Invista) foram adicionados de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos, sendo que a temperatura da mistura de reação subiu para 35°C. Depois, os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar, 80°C). Foram obtidos 43,6 g de um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 3,68 mmols de NH₂/g. O produto apresentou-se em sua maior parte na forma de (aldimina) de cadeia aberta.

IV: 2922, 2851, 1737 (C=O), 1668 (C=N), 1465, 1417, 1393, 1373, 1340, 1248, 1234, 1159, 1111, 1020, 1003, 933, 870, 722.

10 RMN-¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,52 (s, 2H, CH=N), 4,02 (s, 4H, CH₂O), 3,36 (t, 4H, CH=NCH₂CH₂), 2,59 (t, 4H, NHCH₂), 2,29 (t, 4H, CH₂CO), 1,76-1,51 (m, 13 H, CH=NCH₂CH₂), NHCH₂CH₂, CH₂CH₂CO e CH₂NHCH₂), 1,27 (m, 40 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO e NHCH₂CH₂CH₂), 1,10 (s, 12 H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0,88 (t, 6H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).

15 Aldimina AL5

30,28 g (0,106 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob forte agitação, 5,00 (0,049 mol) de dietilenotriamina foram adicionados de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos, sendo que a temperatura da mistura de reação subiu para 35°C. Depois, os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar, 80°C). Foram obtidos 33,1 g de um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 4,07 mmols de NH₂/g. O produto apresentou-se em sua maior parte na forma de (aldimina) de cadeia aberta.

25 IV: 3348 (N-H), 2952, 2921, 2852, 1735 (C=O), 1668 (C=N), 1632, 1465, 1417, 1393, 1373, 1345, 1248, 1232, 1158, 1110, 1056, 1022, 1005, 986, 931, 903, 875, 820, 721.

Aldimina AL6

30 20,97 g (0,074 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob forte agitação, 10,00 (0,067 mol) de trietilenoglicol-monoamina (Jeffamine® XTA-250; Hunstman) foram adicionados de um funil gotejador no decor-

rer de 5 minutos, sendo que a temperatura da mistura de reação subiu para 33°C. Depois, os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar, 80°C). Foram obtidos 29,5 g de um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 2,21 mmols de NH₂/g. O produto apresentou-se em sua maior parte na forma de (aldimina) de cadeia aberta.

IV: 3444br (O-H), 2952sh, 2921, 2852, 1736 (C=O), 1668 (C=N), 1466, 1418, 1394, 1374, 1366, 1350, 1301sh, 1248, 1145sh, 1116, 1067, 1023sh, 998sh, 932, 890, 829, 722.

10 RMN-¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,59 (s, 1H, CH=N), 4,03 (s, 2H, CH₂O), 3,79-3,59 (m, 12 H, HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂N), 3,47 (s, 1 H HOCH₂), 2,31 (t, 2H, CH₂CO), 1,61 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 1,27 (m, 16 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO), 1,11 (s, 6H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0,87 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).

15 Aldimina AL7

34,48 g (0,121 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob forte agitação, 20,00 (0,117 mol) de isofofonodiamina (Vestamin® IPD, Degussa) foram adicionados de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos, sendo que a temperatura da mistura de reação subiu para 33°C. Depois, os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar, 80°C). Ao óleo incolor, límpido obtido dessa maneira, foram acrescentados 25,25 g (0,121 mol) de acrilato de isobornila (SR-506, Sartomer) à temperatura ambiente. Deixou-se agitar por 30 minutos à temperatura ambiente, depois, aqueceu-se a mistura a 85°C e manteve-se a mesma durante 24 horas nessa temperatura. Em seguida, os componentes voláteis foram removidos no alto vácuo (100°C). Foram obtidos 72,0 g de um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 3,09 mmols de NH₂/g. O produto apresentou-se em sua maior parte na forma de (aldimina) de cadeia aberta.

IV: 3322 (N-H), 2950, 2923, 2871, 2852, 1732 (C=O), 1668 (C=N), 1457, 1418sh, 1388sh, 1377, 1364, 1310, 1294, 1248, 1196, 1165,

1110, 1053, 1015, 987, 969, 942, 931sh, 914, 893, 863, 840, 796, 722.

Aldimina AL8 (comparação)

48,18 g (0,243 mol) de 3-fenoxibenzaldeído foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob forte
 5 agitação, 20,00 (0,217 mol) de metil-1,3-propanodiamina foram adicionados de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos, sendo que a temperatura da mistura de reação subiu para 40°C. Depois, os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar, 80°C). Foram obtidos 63,7 g de um líquido amarelo-claro, líquido à temperatura ambiente, límpido e com forte odor, que
 10 apresentou um teor de amino de 7,08 mmols de NH₂/g. O produto apresentou-se em sua maior parte na forma de (tetrahidropirimidina) cíclica.

IV: 3270 (N-H), 3060, 3036, 2978, 2940, 2837, 2773, 2692, 1935, 1865, 1778, 1702, 1645, 1582, 1483, 1456, 1442, 1418, 1370, 1353, 1308, 1236, 1210, 1188, 1163, 1128, 1108, 1072, 1053, 1023, 990, 964, 937,
 15 917, 900, 889, 877, 839, 775, 748, 690.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,42-7,28 (m, 5 Ar-H), 7,16-7,01 (m, 4 Ar-H), 3,74 (s, 1H, Ar-CH(NH)N), 3,14 (m, 2H, HNCH^{eq}H^{ax} and CH₃NCH^{eq}H^{ax}), 2,78 (m, 1H, HNCH^{eq}H^{ax}), 2,35 (m, 1H, CH₃NCH^{eq}H^{ax}), 2,06 (s, 3H, CH₃N), 1,90 (m, 1H, CH₃NCH₂CH^{eq}H^{ax}), 1,58 (m, 2H,
 20 CH₃NCH₂CH^{eq}H^{ax} e HNCH₂).

Aldimina AL9

28,06 g (0,099 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob forte agitação, 10,00 (0,095 mol) de 2-(2-aminoetóxi)-etanol (Diglycolamine® Agent; Hunstman) foram adicionados de um funil gotejador no decorrer de 3 minutos, sendo que a temperatura da mistura de reação subiu para 40°C. Depois, os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar, 80°C). Foram obtidos 36,3 g de um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 2,58
 25 mmols de NH₂/g. O produto apresentou-se em sua maior parte na forma de (aldimina) de cadeia aberta.
 30

IV: 3435br (O-H), 2954sh, 2922, 2852, 1736 (C=O), 1668 (C=N),

1466, 1418, 1394, 1375, 1248, 1233, 1160, 1127, 1062, 1022, 933, 893, 813, 721.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,59 (s, 1H, CH=N), 4,03 (s, 2H, CH₂O), 3,71 (m, 4H, HOCH₂CH₂OCH₂CH₂N), 3,58 (m, 4H, HO-
 5 CH₂CH₂OCH₂CH₂N), 2,44 (br s, 1 H HOCH₂), 2,30 (t, 2H, CH₂CO), 1,61 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 1,26 (m, 16 H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂CH₂CO), 1,11 (s, 6H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0,88 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₁₀-CO).

Aldimina AL10

34,51 g (0,121 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal foram
 10 previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob forte agitação, 33,39 g de N-oleil-1,3-propanodiamina (Duomeen® O, Akzo Nobel; índice de amino = 337 mg de KOH/g) foram adicionados de um
 15 funil gotejador no decorrer de 5 minutos, sendo que a temperatura da mistura de reação subiu para 48°C. Depois, os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar, 80°C). Foram obtidos 65,7 g de um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 3,07 mmols de NH₂/g. O produto apresentou-se em sua maior parte na forma de (aldimina) de cadeia aberta.

IV: 3307 (N-H), 3001sh, 2954sh, 2921, 2851, 1739 (C=O), 1668
 20 (C=N), 1464, 1393, 1375, 1347, 1301, 1248, 1158, 1114, 1067, 1020, 1000, 968, 935, 889, 721.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 K): δ 7,53 (t, J = 1,2) e 7,51 (s) (total 1 H (proporção aproximada 0,85/0,15), CH=N), 5,34 (m, 2H, CH₂CH=CHCH₂), 4,01 (s, 2H, CH₂O), 3,43 (t, 2H, CH=NCH₂CH₂), 2,60 (m, 4H,
 25 CH=NCH₂CH₂CH₂ e NHCH₂), 2,30 (t, 2 H CH₂CO), 2,01 (m, 4H, CH₂CH=CHCH₂), 1,75 (m, 2H, CH=NCH₂CH₂), 1,60 (m, 3H, CH₂CH₂CO e CH₂NHCH₂), 1,47 (m, 2H, CH₂NHCH₂CH₂), 1,26 (m, 38 H, grupos CH₂ restantes), 1,09 (s, 6H, C(CH₃)₂-CH₂O), 0,88 (t, 6H, ambos CH₃CH₂CH₂).

Aldimina AL11

30 40,00 (0,141 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob forte agitação, 24,00 (0,128 mol) de N-(2-etil-hexil)-1,3-propanodiamina

(BASF) foram adicionados de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos, a mistura foi aquecida a 80°C e simultaneamente os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar). Foram obtidos 61,5 g de um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 4,12 mmols de NH₂/g. O produto apresentou-se em sua maior parte na forma de (aldimina) de cadeia aberta.

IV: 3322 (N-H), 2955, 2922, 2870sh, 2852, 2824sh, 1738 (C=O), 1668 (C=N), 1464, 1393, 1376, 1342, 1300, 1248, 1235, 1157, 1114, 1069, 1020, 1000, 935, 894, 873, 766, 723.

10 Aldimina AL12

35,00 g (0,123 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. 36,31 g de N-alkuil-1,3-propanodiamina sebácica (Duomeen® T, Akzo Nobel; índice de amino = 346 mg de KOH/g) aquecida a 50°C foram adicionadas no decorrer de 5 minutos sob forte agitação, a mistura foi aquecida a 80°C e simultaneamente os componentes voláteis foram removidos no vácuo (10 mbar). Foram obtidos 69,2 g de um corpo esbranquiçado, sólido à temperatura ambiente e inodoro, que apresentou um teor de amino de 3,20 mmols de NH₂/g. O produto apresentou-se em sua maior parte na forma de (aldimina) de cadeia aberta.

IV: 3316 (N-H), 2954sh, 2919, 2851, 2815sh, 1739 (C=O), 1668 (C=N), 1464, 1393, 1375, 1347, 1300, 1248, 1233, 1158, 1128sh, 1114, 1068, 1021, 1000, 968, 936, 917sh, 889, 873, 721.

Compostos da fórmula (I) contendo aldimina

25 Exemplo 1 (composto AV1 contendo aldimina)

1,74 g (13,9 mmols NCO) de 4,4'-difenilmetan-diisocianato (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio e aquecidos a 50°C. 10,00 g (13,9 mmols) de aldimina **AL3** foram acrescentados de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos sob boa agitação e a mistura foi agitada durante uma hora a 50°C. Foi obtido um líquido incolor, viscoso à temperatura ambiente, límpido e inodoro com um teor de amino de 2,37 mmols de NH₂/g, de reação

neutra em um papel de pH umedecido.

IV: 3300 (N-H), 2952sh, 2922, 2851, 1735 (C=O), 1664 (C=N), 1647sh, 1595, 1527sh, 1513, 1466, 1416, 1395, 1375, 1305, 1244, 1215, 1196, 1162, 1112, 1056, 1018, 1000, 939, 918sh, 851, 813, 777, 751, 721.

5 Exemplo 2 (composto AV2 contendo aldimina)

3,47 g (27,7 mmols NCO) de 4,4'-difenilmetan-diisocianato (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio e aquecidos a 50°C. 10,00 g (13,9 mmols) de aldimina **AL3** foram acrescentados de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos sob boa agitação e a mistura foi agitada durante uma hora a 50°C. Foi obtido um líquido amarelo-pálido, viscoso à temperatura ambiente, límpido e inodoro com um teor de amino de 2,37 mmols de NH₂/g, de reação neutra em um papel de pH umedecido.

IV: 3308 (N-H), 2954sh, 2922, 2852, 2266, (N=C=O), 1735 (C=O), 1665 (C=N), 1596, 1526sh, 1514, 1467, 1415, 1395, 1374, 1306, 1244, 1216, 1197, 1162, 1110, 1059, 1018, 1000, 940, 918sh, 854, 813, 781, 751, 721.

Exemplo 3 (composto AV3 contendo aldimina)

12,94 g (103,4 mmols NCO) de 4,4'-difenilmetan-diisocianato (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio e aquecidos a 50°C. 42,16 g (51,7 mmols) de aldimina **AL4** foram acrescentados de um funil gotejador no decorrer de 10 minutos sob boa agitação e a mistura foi agitada durante uma hora a 50°C. Foi obtido um líquido amarelo-claro, viscoso à temperatura ambiente, límpido e inodoro, de reação neutra em um papel de pH umedecido.

IV: 3336 (N-H), 2922, 2852, 2265, (N=C=O), 1736 (C=O), 1666 (C=N), 1640, 1594, 1513, 1488, 1465, 1416, 1394, 1373, 1307, 1237, 1169, 1110, 1065, 1018, 1000sh, 932, 918sh, 848, 812, 776, 754, 723.

Exemplo 4 (composto AV4 contendo aldimina)

10,00 g (51,4 mmols NCO) de trimerizado de 1,6-hexametileno-diisocianato (Desmodur® N-3300, Bayer, teor NCO = 21,610% em peso) foram dissolvidos em 29,79 g de diisodeciltalato seco (DIDP; Palatinol® Z,

BASF) em um balão redondo, sob atmosfera de nitrogênio. 19,79 g (102,9 mmols) de aldimina **AL1** foram acrescentados de um funil gotejador sob boa agitação à temperatura ambiente dentro de 10 minutos e a mistura foi agitada durante uma hora. Foi obtido um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro com um teor de amino de 0,87 mmol de NH_2/g , de reação neutra em papel de pH umedecido.

IV: 3423 (N-H), 3326 (N-H), 2954, 2924, 2853, 1726 (C=O), 1688, 1650, 1600, 1579, 1529, 1462, 1377, 1335, 1272, 1164, 1121, 1072, 1039, 985, 965, 948, 764, 742, 704.

10 Exemplo 5 (composto AV4 contendo aldimina)

10,00 g (51,4 mmols NCO) de trimerizado de 1,6-hexametileno-diisocianato (Desmodur[®] N-3300, Bayer, teor NCO = 21,610% em peso) foram dissolvidos em 47,05 g de acetato de etila seco em um balão redondo, sob atmosfera de nitrogênio. 37,05 g (102,9 mmols) de aldimina **AL3** foram acrescentados de um funil gotejador sob boa agitação à temperatura ambiente dentro de 10 minutos e a mistura foi agitada durante uma hora. Foi obtido um líquido incolor, líquido à temperatura ambiente, límpido e inodoro com um teor de amino de 1,11 mmol de NH_2/g , de reação neutra em papel de pH umedecido.

20 IV: 3422 (N-H), 3308 (N-H), 2954, 2924, 2853, 1727 (C=O), 1689, 1651, 1600, 1579, 1528, 1462, 1377, 1334, 1272, 1161, 1121, 1072, 1039, 995, 948, 870, 764, 742, 704.

Exemplo 6 (composto AV6 contendo aldimina)

79,21 g (40,2 mmols OH) de polioxipropileno-diol (Acclaim[®] 4200 N, Bayer, índice OH 28,5 mg de KOH/g), 10,79 g (43,1 mmols) de 4,4'-metilenodifenildiisocianato (MDI; Desmodur[®] 44 MC L, Bayer) e 10,00 g de diisodeciltalato (DIDP; Palatino[®] Z, BASF) foram reagidos a 80°C para um polímero de poliuretano terminado em NCO com um teor de grupos isocianato livres de 1,860% em peso e uma viscosidade a 20°C de 24 Pa.s. A este polímero foram acrescentados, à temperatura ambiente, 8,51 g (22,1 mmols) de aldimina **AL1** e a mistura foi intimamente misturada por meio de um misturador centrífugo (SpeedMixer[®] DAC 150, Flack Tek Inc.). Foi obtido

um líquido límpido, homogêneo e inodoro com uma viscosidade a 20°C de 40 Pa.s.

Exemplo 7 (composto AV7 contendo aldimina)

79,21 g (40,2 mmols OH) de polioxipropileno-diol (Acclaim® 4200 N, Bayer, índice OH 28,5 mg de KOH/g), 10,79 g (43,1 mmols) de 4,4'-metilenodifenildiisocianato (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) e 10,00 g de diisodeciltalato (DIDP; Palatinol® Z, BASF) foram reagidos a 80°C para um polímero de poliuretano terminado em NCO com um teor de grupos isocianato livres de 1,860% em peso e uma viscosidade a 20°C de 24 Pa.s. A este polímero foram acrescentados, à temperatura ambiente, 10,62 g (14,8 mmols) de aldimina **AL3** e a mistura foi intimamente misturada por meio de um misturador centrífugo (SpeedMixer® DAC 150, Flack Tek Inc.). Foi obtido um líquido límpido, homogêneo e inodoro com uma viscosidade a 20°C de 29 Pa.s.

Exemplo 8 (composto AV8 contendo aldimina)

79,21 g (40,2 mmols OH) de polioxipropileno-diol (Acclaim® 4200 N, Bayer, índice OH 28,5 mg de KOH/g), 10,79 g (43,1 mmols) de 4,4'-metilenodifenildiisocianato (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) e 10,00 g de diisodeciltalato (DIDP; Palatinol® Z, BASF) foram reagidos a 80°C para um polímero de poliuretano terminado em NCO com um teor de grupos isocianato livres de 1,860% em peso e uma viscosidade a 20°C de 24 Pa.s. A este polímero foram acrescentados, à temperatura ambiente, 17,03 g (44,3 mmols) de aldimina **AL1** e a mistura foi intimamente misturada por meio de um misturador centrífugo (SpeedMixer® DAC 150, Flack Tek Inc.). Depois de 10 minutos a banda NCO não pôde ser mais detectada no espectro FT-IV (a 2265 cm⁻¹). Foi obtido um líquido límpido, homogêneo e inodoro com uma viscosidade a 20°C de 52 Pa.s e um teor de amino de 0,38 mmol de NH₂/g.

Exemplo 9 (composto AV9 contendo aldimina)

79,21 g (40,2 mmols OH) de polioxipropileno-diol (Acclaim® 4200 N, Bayer, índice OH 28,5 mg de KOH/g), 10,79 g (43,1 mmols) de 4,4'-metilenodifenildiisocianato (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) e 10,00 g de diisodeciltalato (DIDP; Palatinol® Z, BASF) foram reagidos a 80°C para um

polímero de poliuretano terminado em NCO com um teor de grupos isocianato livres de 1,860% em peso e uma viscosidade a 20°C de 24 Pa.s. A este polímero foram acrescentados, à temperatura ambiente, 31,85 g (44,3 mmols) de aldimina **AL3** e a mistura foi intimamente misturada por meio de um misturador centrífugo (SpeedMixer® DAC 150, Flack Tek Inc.). Depois de 10 minutos a banda NCO não pôde ser mais detectada no espectro FT-IV (a 2265 cm⁻¹). Foi obtido um líquido límpido, homogêneo e inodoro com uma viscosidade a 20°C de 44 Pa.s e um teor de amino de 0,67 mmol de NH₂/g.

Exemplo 10 (composto AV10 contendo aldimina)

25,97 g (13,2 mmols OH) de polioxipropileno-diol (Acclaim® 4200 N, Bayer, índice OH 28,5 mg de KOH/g), 51,95 g (32,4 mmols) de poli-ol Caradol® MD34-02 (triol de óxido de polipropileno-óxido de polietileno, índice OH 35,0 mg de KOH/g; Shell), 12,08 g (48,3 mmols) de 4,4'-metileno-difenildiisocianato (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) e 10,00 g de diisodecilftalato (DIDP; Palatinol® Z, BASF) foram reagidos a 80°C para um polímero de poliuretano terminado em NCO com um teor de grupos isocianato livres de 2,070% em peso e uma viscosidade a 20°C de 48 Pa.s. A este polímero foram acrescentados, à temperatura ambiente, 18,95 g (49,3 mmols) de aldimina **AL1** e a mistura foi intimamente misturada por meio de um misturador centrífugo (SpeedMixer® DAC 150, Flack Tek Inc.). Depois de 10 minutos a banda NCO não pôde ser mais detectada no espectro FT-IV (a 2265 cm⁻¹). Foi obtido um líquido límpido, homogêneo e inodoro com uma viscosidade a 20°C de 89 Pa.s e um teor de amino de 0,41 mmol de NH₂/g.

Exemplo 11 (composto AV11 contendo aldimina)

5,85 g (0,052 mol NCO) de isoforonodiisocianato (Vestanat® IP-DI, Degussa) foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob agitação à temperatura ambiente, foram acrescentados 10,00 g (0,026 mol) de aldimina **AL1** de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos e a mistura foi agitada durante 30 minutos. Ao óleo incolor, límpido obtido dessa maneira, foram acrescentados, à temperatura ambiente 3,38 g (0,026 mol) de metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA; Bisomer® HEMA, Laporte). Deixou-se agitar por 10 minutos, depois acrescentaram-se

2 mg de dilaurato de dibutilestanho, aqueceu-se a mistura a 75°C e manteve-se a mesma por tanto tempo nessa temperatura, até a banda de isocianato desaparecer no espectro FT-IV (a 2253 cm⁻¹) (1 hora). Foi obtido um líquido incolor, viscoso, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 1,32 mmol de NH₂/g.

IV: 3334 (N-H), 2952, 2923, 2852, 1719 (C=O), 1663sh (C=N), 1636 (C=C, C=O), 1527, 1459, 1377, 1364, 1341, 1296, 1234, 1164, 1060, 1044, 1017, 939, 891, 869, 814, 770, 721.

Exemplo 12 (composto AV12 contendo aldimina)

5,48 g (26,0 mol NCO) de m-isopropenil- α,α -dimetilbenzilisocianato (m-TMI; Cytec) foram previamente introduzidos em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio. Sob agitação à temperatura ambiente, foram acrescentados 10,00 g (0,026 mol) de aldimina **AL1** de um funil gotejador no decorrer de 5 minutos e a mistura foi agitada por tanto tempo, até a banda de isocianato desaparecer no espectro FT-IV (a 2225 cm⁻¹) (30 minutos). Foi obtido um líquido incolor, viscoso, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 1,32 mmol de NH₂/g. Foi obtido um líquido incolor, viscoso, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amino de 1,66 mmol de NH₂/g.

IV: 3361 (N-H), 2953sh, 2922, 2852, 1736 (C=O), 1689, 1658, 1646, 1600, 1578, 1523, 1483, 1465, 1457, 1440sh, 1417sh, 1375, 1361sh, 1346sh, 1302, 1241, 1218sh, 1162, 1111, 1051, 1015, 1003, 938, 886, 797, 764, 722, 695.

Exemplo 13 (composto AV13 contendo aldimina)

Uma mistura de 2,57 g (8,7 mmols) de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA; SR-351, Sartomer) e 10,00 g (26,0 mmols) de aldimina **AL1** foi aquecida a 90°C em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio e mantida por tanto tempo nessa temperatura, até a banda de acrílica desaparecer no espectro FT-IV ($\delta_{C=C-H_{oop}}$ a 808 cm⁻¹) (3 horas). Foi obtido um líquido incolor, de baixa viscosidade, límpido e inodoro, que apresentou um teor amino de 4,06 mmols de NH₂/g.

IV: 2952sh, 2922, 2851, 2795sh, 2771sh, 1736 (C=O), 1667 (C=N), 1464, 1419, 1392sh, 1375, 1345, 1300, 1248, 1163, 1120, 1054,

1032, 1009, 934, 876, 783, 722.

Exemplo 14 (composto AV14 contendo aldimina)

Uma mistura de 1,37 g (4,6 mmols) de triacrilato de trimetilopropano (TMPTA; SR-351, Sartomer) e 10,00 g (13,9 mmols) de aldimina **AL3** foi aquecida a 105°C em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio e mantida por tanto tempo nessa temperatura, até a banda de acrílica desaparecer no espectro FT-IV ($\delta_{\text{C}=\text{H}_{\text{oop}}}$ a 808 cm^{-1}) (18 horas). Foi obtido um líquido amarelo, viscoso, límpido e inodoro, que apresentou um teor amina de 3,48 mmols de NH_2/g .

IV: 2952sh, 2922, 2851, 1736 (C=O), 1667 (C=N), 1465, 1418, 1392, 1374, 1347, 1300sh, 1246, 1163, 1113, 1054, 1057, 1017, 999, 935, 879, 781, 722.

Exemplo 15 (composto AV15 contendo aldimina)

Uma mistura de 9,56 g (52,0 mmols de epóxi) de éter bisfenol-A-diglicidílico (DGEBA ou BPADGE; Araldite® GY-250, Hunstman) e 20,00 g (52,0 mmols) de aldimina **AL1** foi aquecida a 70°C em um balão redondo sob atmosfera de nitrogênio e mantida por tanto tempo nessa temperatura, até as bandas de epóxi desaparecerem no espectro FT-IV ($\nu_{\text{C-O}_{\text{asy}}}$ a 914 e 861 cm^{-1}) (16 horas). Foi obtido um líquido incolor, altamente viscoso, límpido e inodoro, que apresentou um teor de amina de 3,50 mmols de NH_2/g .

IV: 3420 (O-H), 3034, 2922, 2851, 2064, 1884, 1736 (C=O), 1667 (C=N), 1607, 1580, 1509, 1463, 1417, 1375, 1297, 1248, 1180, 1157, 1108, 1084, 1038, 933, 883, 827, 806, 767, 722.

Precusores de materiais plásticos de um componente

Exemplos 16 a 22 e exemplo 23 (comparação)

Para cada exemplo, 100,0 g de polímero de poliuretano **PP1**, cuja produção é descrita a seguir, são pesados em um béquer de polipropileno com fecho roscado e colocados sob nitrogênio seco. Esses são acrescidos de 0,3 g de uma solução de ácido salicílico (50% em peso, em dioctiladipato), bem como a aldimina da fórmula (XI) mencionada na tabela 1 na quantidade indicada, a mistura foi intimamente misturada por meio de um misturador centrífugo (Speed Mixer® DAC 150, FlackTek Inc.), imediatamente

te a seguir, envasada em um tubo de alumínio laqueado internamente e este foi hermeticamente fechado. A quantidade de aldimina da fórmula (XI) acrescentada corresponde para todos os exemplos, a uma proporção de 1,0/0,7 entre os grupos isocianato no polímero de poliuretano e à soma dos grupos reativos (grupos aldimino mais grupos amino ou hidroxila) na aldimina.

O polímero de poliuretano **PP1** foi produzido tal como segue:

1300 g de polioxipropileno-diol (Acclaim® 4200 N, Bayer, índice OH 28,5 mg de KOH/g), 2600 g de triol de polioxipropilenopolioxietileno (Caradol® MD34-02, Shell; índice OH 35,0 mg de KOH/g), 605 g de 4,4'-metilendifenildiisocianato (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) e 500 g de diisodecilftalato (DIDP; Palatinol® Z, BASF), foram reagidos para um polímero de poliuretano terminado em NCO com um teor de grupos isocianato livres titrimetricamente determinado de 2,070% em peso e uma viscosidade a 20°C de 48 Pa.s.

O precursor de material plástico de um componente obtido dessa maneira foi testado quanto a estabilidade ao armazenamento, tempo de formação de película, formação de bolhas, odor e propriedades mecânicas após o endurecimento.

A estabilidade ao armazenamento foi determinada através da modificação da viscosidade durante o armazenamento no calor. Para isso, o precursor de material plástico foi armazenado no tubo fechado no forno a 60°C e sua viscosidade medida uma primeira vez após 12 horas, uma segunda vez após 7 dias de duração do armazenamento. A estabilidade ao armazenamento resulta do aumento percentual do segundo valor da viscosidade em relação ao primeiro.

Os resultados dos testes são mostrados na tabela 1.

Tabela 1:

Composição e estabilidade ao armazenamento de precursores de materiais plásticos de um componente.

Exemplo	Aldimina da fórmula (I)	Adição de aldimina [g]	$\frac{[NCO]}{[[OH]+[NH]]}$	Aumento de viscosidade [%] ^a
(Ref)^b	-	-	-	16
16	AL1	6,6	1,0/0,7	18
17	AL2	7,9	1,0/0,7	26
18	AL3	8,3	1,0/0,7	18
19	AL4	9,4	1,0/0,7	25
20	AL5	8,5	1,0/0,7	27
21	AL6	7,8	1,0/0,7	13
22	AL7	11,2	1,0/0,7	23
23 (comparação)	AL8	4,9	1,0/0,7	42

^a = (viscosidade após 7 dias/viscosidade após 12 horas - 1) x 1000%.

5 ^b = exemplo de referência sem aldimina.

Da tabela 1 é evidente, que os precursores de materiais plásticos de um componente dos exemplos 16 a 22, os quais contêm compostos da fórmula (I) contendo aldimina de acordo com a invenção, que foram produzidos in situ a partir do polímero de poliuretano **PP1** e das aldiminas **AL1** até **AL7** da fórmula (XI), apresentam um aumento de viscosidade comparavelmente alto após armazenamento em relação ao precursor de material plástico do exemplo de referência, que não contém composto contendo aldimina. Por outro lado, a viscosidade do precursor de material plástico do exemplo comparativo 23, o qual contém um composto contendo aldimina de acordo com o estado da técnica, que foi produzido in situ a partir do polímero de poliuretano **PP1** e da aldimina **AL8**, aumenta nitidamente.

Para determinar o **tempo de formação de película** (tempo até a isenção de adesão, "tack-free time"), uma pequena parte do precursor de material plástico aquecido à temperatura ambiente, armazenado durante 12 horas a 60°C, foi aplicado sobre papelão com uma espessura de camada de 3 mm e a 23°C e 500% de umidade relativa do ar foi determinado o tempo,

que durou, até que ao leve toque da superfície de material plástico por meio de uma pipeta de LDPE pela primeira vez não remanesceram mais resíduos na pipeta.

Para determinar as **propriedades mecânicas** após o endurecimento, uma outra parte do precursor de material plástico armazenado durante 12 horas a 60°C foi vertido como película de cerca de 2 mm de espessura em uma chapa revestida com PTFE, depois do que a película endureceu durante 7 dias a 23°C e 500% de umidade relativa do ar para um material plástico elástico. A película de material plástico produzida dessa maneira foi testada de acordo com a DIN EN 53504 para **resistência à tração, dilatação por ruptura e módulo E** (velocidade de tração: 200 mm/min). Além disso, a **formação de bolhas** foi avaliada qualitativamente (com base na quantidade de bolhas, que surgiram durante o endurecimento da película), bem como o **odor** (cheirando com o nariz a uma distância de 10 cm, inicialmente a película recentemente fundida e outra vez a película inteiramente endurecida).

Os resultados dos testes são mostrados na tabela 2.

Da tabela 2 é evidente, que os precursores de materiais plásticos de um componente dos exemplos 16 a 22, os quais contêm em cada caso um composto da fórmula (I) contendo aldimina de acordo com a invenção produzido in situ, endurecem rapidamente e sem formação de bolhas, são inodoros e possuem boas propriedades mecânicas no estado endurecido. Por outro lado, o precursor de material plástico do exemplo comparativo 23, o qual contém um composto contendo aldimina de acordo com o estado da técnica, endurece mais lentamente e com formação parcial de bolhas e apresenta um forte odor.

Tabela 2:

Propriedades durante e após o endurecimento de precursores de materiais plásticos de um componente.

Exemplo	16	17	18	19	20	21	22	23 (comparação)
Formação de película (min)	35	45	35	50	40	35	45	90
Formação de bolhas	ne-nhuma	ne-nhuma	ne-nhuma	ne-nhuma	ne-nhuma	ne-nhuma	ne-nhuma	algumas
Resistência à tração (MPa)	0,8	1,0	0,8	0,7	0,7	0,7	1,0	1,0
Dilatação por ruptura (%)	180	200	60	70	80	130	220	240
Módulo E (MPa) ^a	1,3	1,4	2,3	1,7	1,6	1,3	1,3	1,1
Odor	ne-nhum	ne-nhum	ne-nhum	ne-nhum	ne-nhum	ne-nhum	ne-nhum	forte

^a com 0,5-5,00% de dilatação.

5 Exemplos 24 e 25

Em cada caso 50 g de um dos compostos da fórmula (I) contendo aldimina mostrados na tabela 3 foram pesados em um béquer de polipropileno com fecho roscado e colocados sob nitrogênio seco. Esses são acrescidos de 0,3 g de uma solução de ácido salicílico (50% em peso, em dioctiladipato), a mistura foi intimamente misturada por meio de um misturador centrífugo (Speed Mixer[®] DAC 150, FlackTek Inc.), imediatamente a seguir, envasada em um tubo de alumínio laqueado internamente e este foi hermeticamente fechado.

O precursor de material plástico de um componente obtido dessa maneira foi testado quanto a pegajosidade, bem como de acordo com os métodos descritos para o exemplo 16, quanto a estabilidade ao armazenamento, tempo de formação de película, formação de bolhas, odor e propriedades mecânicas após o endurecimento.

O teste de **pegajosidade** foi efetuado qualitativamente através do contato do dedo com a superfície da película de material plástico preparada para determinar as propriedades mecânicas, parcialmente endurecida

durante um dia a 23°C e 500% de umidade relativa do ar.

Os resultados dos testes são mostrados na tabela 3.

Tabela 3:

Estabilidade ao armazenamento, propriedades durante e após o
endurecimento propriedades durante e após o endurecimento
de precursores de materiais plásticos de um componente.

Exemplo	24	25
Composto contendo aldimina	AV6	AV7
Aumento de viscosidade em 0%	5	2
Tempo de formação de película (min)	26	40
Formação de bolhas	nenhuma	nenhuma
Pegajosidade	fraca	nenhuma
Resistência à tração (MPa)	1,0	1,0
Dilatação por ruptura (%)	2900	100
Módulo E (MPa) ^a	0,9	1,8
Odor	nenhum	nenhum

^a com 0,5-50% de dilatação.

Da tabela 3 é evidente, que os precursores de materiais plásticos de um componente dos exemplos 24 e 25, os quais contêm um composto da fórmula (I) contendo aldimina **AV6** e **AV7**, mostram apenas um aumento de viscosidade insignificante durante o armazenamento. Eles endurecem rapidamente em sua aplicação e sem formação de bolhas, são inodoros e no estado endurecido, dispõem de boas propriedades mecânicas.

Exemplos 26 e 27

Em cada caso, um dos compostos da fórmula (I) contendo aldimina mostrado na tabela 4 foram pesados junto com o polímero de poliuretano **PP2**, cuja produção é descrita a seguir, nas quantidades indicadas em um béquer de polipropileno com fecho roscado e colocados sob nitrogênio seco. Esses são acrescidos de 0,3 g de uma solução de ácido salicílico (50% em peso, em dioctiladipato), a mistura foi intimamente misturada por meio de um misturador centrífugo (Speed Mixer[®] DAC 150, FlackTek Inc.), imediatamente a seguir, envasada em um tubo de alumínio laqueado inter-

namente e este foi hermeticamente fechado. A quantidade de composto da fórmula (I) acrescentado corresponde a uma proporção de 1/1 entre os grupos isocianato no polímero de poliuretano e os grupos aldimino no composto da fórmula (I).

5 O polímero de poliuretano **PP2** foi produzido tal como segue:

3960 g de polioxipropileno-diol (Acclaim® 4200 N, Bayer, índice OH 28,5 mg de KOH/g), 540 g de 4,4'-metilenodifenildiisocianato (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) e 500 g de diisodecilftalato (DIDP; Palatinol® Z, BASF) foram reagidos a 80°C para um polímero de poliuretano terminado em NCO com um teor determinado titrimetricamente de grupos isocianato livres de 1,860% em peso e uma viscosidade a 20°C de 24 Pa.s.

Tabela 4:

Composição dos precursores de materiais plásticos de um componente dos exemplos 26 e 27.

Exemplo	Polímero de poliuretano PP2	Composto contendo aldimina
26	23,04 g	AV8 , 26,96 g
27	30,13 g	AV9 , 19,87 g

15 Os precursores de materiais plásticos de um componente obtidos dessa maneira foram testados de acordo com os métodos descritos para o exemplo 16 quanto a estabilidade ao armazenamento, tempo de formação de película, formação de bolhas, odor e propriedades mecânicas após o endurecimento, bem como quanto a pegajosidade de acordo com o método descrito para o exemplo 24. Os resultados dos testes são mostrados na ta-

20 bela 5.

Tabela 5:

Estabilidade ao armazenamento, propriedades durante e após o endurecimento propriedades durante e após o endurecimento de precursores de materiais plásticos de um componente.

Exemplo	26	27
Aumento de viscosidade em 0%	6	13
Tempo de formação de película (min)	16	18
Formação de bolhas	nenhuma	nenhuma
Pegajosidade	nenhuma	nenhuma
Resistência à tração (MPa)	3,5	1,0
Dilatação por ruptura (%)	2100	90
Módulo E (MPa) ^a	1,1	1,9
Odor	nenhum	nenhum

5 ^a com 0,5-5,00% de dilatação.

Da tabela 5 é evidente, que os precursores de materiais plásticos de um componente dos exemplos 26 e 27, os quais contêm em cada caso um composto da fórmula (I) contendo aldimina **AV8** e **AV9**, mostram apenas um aumento de viscosidade insignificante no armazenamento. Eles endurecem rapidamente em sua aplicação e sem formação de bolhas, são inodoros e no estado endurecido, dispõem de boas propriedades mecânicas.

10 Precursos de materiais plásticos de um componente utilizáveis como adesivos

Exemplos 28 a 35 e exemplo 36 (comparação)

15 Para cada um dos exemplos, as substâncias mostradas na tabela 6 foram processadas na quantidade indicada (em partes em peso) em um misturador a vácuo sob exclusão de umidade, para uma pasta homogênea, livre de grumos, essa foi imediatamente enchida em um cartucho de alumínio laqueado internamente e o cartucho hermeticamente fechado. Os polímeros de poliuretano **PP1** e **PP2** foram produzidos tal como descrito no exemplo 16 ou exemplo 26.

20

A polialdimina **PA1** foi produzida a partir da reação de condensação entre 1,6-hexametilenodiamina e 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal (na

proporção molar entre grupos amino e aldeído de 1 para 1,05) e tinha um teor amino de 2,94 mmols de NH_2/g .

5 A poliamina **PA2** foi produzida a partir da reação de condensação entre alfa,omega-polioxipropilenodiamina (Jeffamine® D-230, Hunstman; teor de amino = 8,29 mmols de NH_2/g) e 2,2-dimetil-3-lauroilóxi-propanal (na proporção molar entre grupos amino e aldeído de 1:1.05) e tinha um teor amino de 2,50 mmols de NH_2/g .

10 A proporção entre os grupos isocianato no polímero de poliuretano e a soma dos grupos reativos (grupos aldimino mais grupos amino e hidroxila) nos compostos da fórmula (I) contendo aldimina, as aldiminas da fórmula (XI) e as polialdiminas perfaz para todos os exemplos 1,0/0,7.

Os adesivos obtidos dessa maneira foram testados para tempo de formação de película, odor, propriedades mecânicas após o endurecimento e para propriedades de adesão no vidro. Os resultados dos testes são
15 mostrados na tabela 7.

A dureza **Shore-A** foi determinada de acordo com DIN 53505.

Tabela 6: Composição de adesivos.

Exemplo	28	29	30	31	32	33	34	35	36 (comparação)
Polímero de poliuretano	PP1, 50,0	PP1, 50,0	PP1, 50,0	PP2, 50,0	PP2, 50,0	PP2, 50,0	PP2, 50,0	PP2, 50,0	PP1, 50,0
Aldimina(s) da fórmula (XI)	AL1, 3,3	AL2, 3,9	AL6, 3,9	AL1, 1,8; AL3, 1,9	AL4, 1,9	-	-	-	AL8, 2,5
Composto da fórmula (I) contendo aldimina ^a	-	-	-	-	-	AC1, 2,6	AC2, 3,0	AC3, 2,5	-
Polialdimina	-	-	-	-	PA1, 2,9	PA2, 3,7	PA2, 2,5	PA1, 2,9	-
Plastificante ^b	12,2	11,6	11,6	11,8	10,7	9,9	10,6	10,7	13,0
Caulim	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
Fuligem	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
Agente de secagem ^c	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Epoxissilano ^d	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Catalisador ^e	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

^a composto da fórmula (I) contendo aldimina. ^b diisodecilftalato (DIDP; Palatinol® Z, BASF), ^c p-tolisocianato, ^d 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (Silquest® A-187, OSi Crompton). ^e ácido salicílico (50% em peso, em dioctiladipato).

- Para testar a **resistência ao cisalhamento por tração**, em cada caso 2 plaquetas de vidro de 6 mm de espessura, 25 mm de largura e 75 mm de comprimento (Floatglas; Firma Rocholl, Schönbrunn, Alemanha) foram pré-tratadas com ativador Sika® (à venda pela Sika Schweiz AG) para
- 5 cada mistura. Após um tempo de arejamento de 10 minutos, as plaquetas foram dispostas uma contra a outra com auxílio de uma forma PTFE ajustada, na distância vertical de 5 mm de modo tal, que elas ficaram sobrepostas nas extremidades do topo em torno de 10 mm. A faixa de sobreposição entre as plaquetas foi preenchida com adesivo, sendo que este ficou situado nos
- 10 lados ativados das plaquetas. O adesivo foi endurecido durante 7 dias a 23°C e 500% de umidade relativa do ar e a seguir, com auxílio de uma máquina de teste de tração, foi determinada a força de ruptura com uma velocidade de pórtilo rígido constante de 20 mm/min de acordo com DIN EN 1465. Os valores indicados são valores médios de três medições.
- 15 A **adesão no vidro** foi determinada com base na imagem de ruptura nos corpos de prova usados para a determinação da resistência ao cisalhamento por tração após a realização do teste. Uma ruptura que decorre 1000% coesiva, isto é, inteiramente no adesivo, foi avaliada com o valor "1", enquanto uma ruptura que decorre 00% coesiva, isto é, inteiramente
- 20 entre a superfície do vidro e adesivo e, com isso, adesiva, foi avaliada com o valor "5". Adesões com valores de ruptura por coesão de menos do que 750% são avaliadas como sendo insatisfatórias. Os testes restantes foram efetuados tal como descrito no exemplo 16.

Tabela 7:
Propriedades durante e após o endurecimento dos adesivos
Composição de adesivos

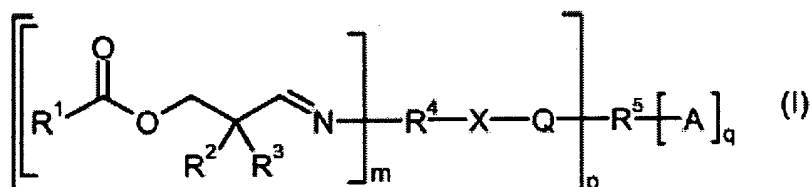
Exemplo	28	29	30	31	32	33	34	35	36 (comparação)
Tempo de formação de película ^a	23	27	18	40	60	68	80	50	90
Odor	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum	forte
Dureza Shore A	53	60	58	54	65	56	56	66	56
Resistência à tração (MPa)	9,7	9,9	9,9	10,2	9,1	8,1	9,0	7,0	9,6
Dilatação por ruptura (%)	650	590	530	720	530	700	650	450	550
Módulo E (MPa) ^b	3,6	4,6	4,0	3,3	7,3	4,1	4,0	9,0	4,0
Resistência ao cisalhamento por tração	8,6	7,5	10,1	9,9	8,5	6,3	6,7	6,4	3,9
Adesão no vidro	1	1	1	1	1	1	1	1	5

^a em minutos. ^b com 0,5-5,00% de dilatação. ^c em MPa.

Da tabela 7 é evidente, que os adesivos dos exemplos 28 a 35, os quais contêm compostos da fórmula (I) contendo aldimina, que foram previamente produzidos nos exemplos 28 a 32 no decorrer da produção do adesivo (in situ) a partir de aldiminas da fórmula (XI) e os polímeros de poliuretano **PP1** ou **PP2** e nos exemplos 33 a 35 e em parte, combinados com polialdiminas, foram misturados no adesivo, endurecem rapidamente, são inodoros e no estado endurecido, possuem propriedades mecânicas muito boas. Em contrapartida, o adesivo do exemplo comparativo 36, o qual contém um composto contendo aldimina de acordo com o estado da técnica, que foi produzido in situ a partir da aldimina **AL8** e do polímero de poliuretano **PP1**, endurece mais lentamente, apresenta um forte odor e dispõe de uma adesão insuficiente em relação ao vidro.

REIVINDICAÇÕES

1. Composto contendo aldimina, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula (I):



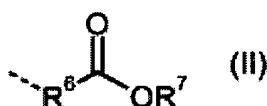
na qual

- 5 m representa um número inteiro de 1 a 4,
p representa um número inteiro de 1 a 6 e
q representa um número inteiro de 0 a 5

com a condição, de que p+q seja 2 a 6;

e em que

- 10 R¹ representa ou um radical hidrocarboneto monovalente com 6 a 30 átomos de carbono, o qual apresenta eventualmente pelo menos um heteroátomo, especialmente na forma de éter-oxigênio, ou representa um substituinte da fórmula (II):



na qual

- 15 R⁶ representa um radical hidrocarboneto bivalente com 2 a 20 átomos de carbono, o qual apresenta eventualmente pelo menos um heteroátomo, especialmente na forma de éter-oxigênio
e

- 20 R⁷ representa um radical hidrocarboneto monovalente com 1 a 20 átomos de carbono;
e em que

- 25 R² e R³ ou independentes um do outro, representam cada um radical hidrocarboneto monovalente com 1 a 12 átomos de carbono; ou juntos, formam um radical hidrocarboneto bivalente com 4 a 20 átomos de carbono, que é parte de um anel carbocíclico com 5 a 8, preferencialmente 6 átomos de carbono, eventualmente substituído;

e em que

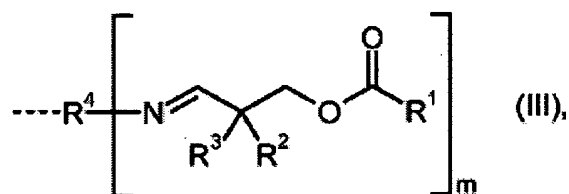
R^4 representa um radical hidrocarboneto de valência (m+1) com 2 a 12 átomos de carbono, o qual contém eventualmente pelo menos um heteroátomo, especialmente na forma de éter-oxigênio ou amina-nitrogênio terciário;

e em que

X representa O, S ou N- R^8 ,

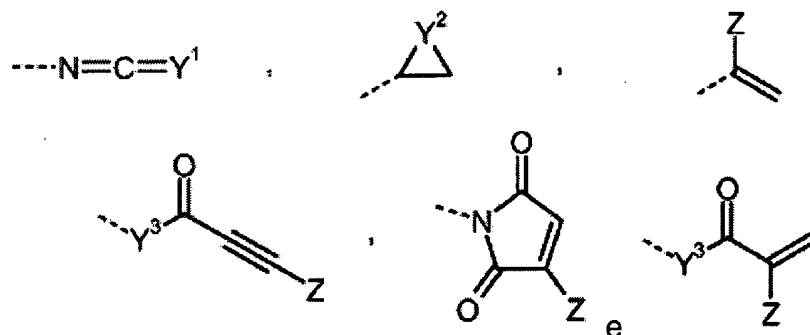
em que

R^8 representa ou um radical hidrocarboneto monovalente com 1 a 20 átomos de carbono, o qual apresenta eventualmente pelo menos um grupo de éster de ácido carboxílico, um grupo nitrila, nitro, um grupo de éster de ácido fosfônico, um grupo sulfona ou de éster de ácido sulfônico, ou representa um substituinte da fórmula (III)



e em que

A representa um grupo reativo, selecionado a partir do grupo abrangendo



em que

Y^1 representa O ou S, Y^2 representa O, S ou N-H, Z representa H ou CH_3 e Y^3 representa O ou N-H;

e

R^5 representa ou um radical de valência (p+q) orgânico, conten-

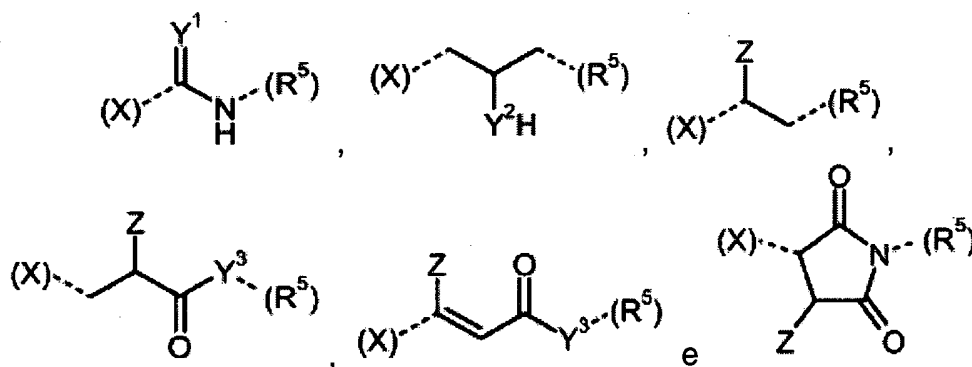
do eventualmente heteroátomos, tal como é obtido através da remoção de $p+q$ radicais A do $R^5-[A]_{p+q}$,

ou representa N, NR^{14} , O, $OC(O)O$, Si, $P(O)O_3$ ou SO_2 , em que

R^{14} representa um radical hidrocarboneto monovalente com 1 a 20 átomos de carbono;

e

Q representa um substituinte, o qual é seleccionado a partir do grupo abrangendo

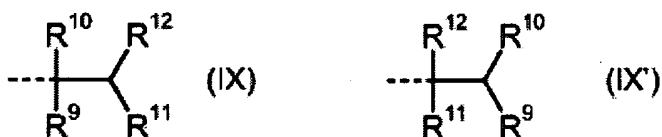


em que as linhas tracejadas representam as ligações aos substituintes mencionados.

2. Composto contendo aldimina de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R^2 e R^3 são iguais e representam especialmente um grupo metila.

3. Composto contendo aldimina de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que m é 2 ou 1, especialmente 1.

4. Composto contendo aldimina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que X representa $N-R^8$ e R^8 representa um radical hidrocarboneto monovalente da fórmula (IX) ou (IX')



na qual R^9 representa um radical, o qual é seleccionado a partir do grupo formado por $-COOR^{13}$, $-CN$, $-NO_2$, $-PO(OR^{13})_2$, $-SO_2R^{13}$ e $-SO_2OR^{13}$;

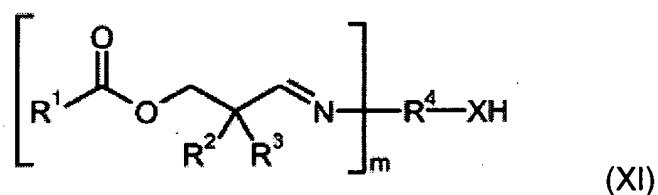
R^{10} representa um átomo de hidrogênio ou um radical selecciona-

do a partir do grupo formado de $-R^{13}$, $-\text{COOR}^{13}$ e $-\text{CH}_2\text{COOR}^{13}$ e

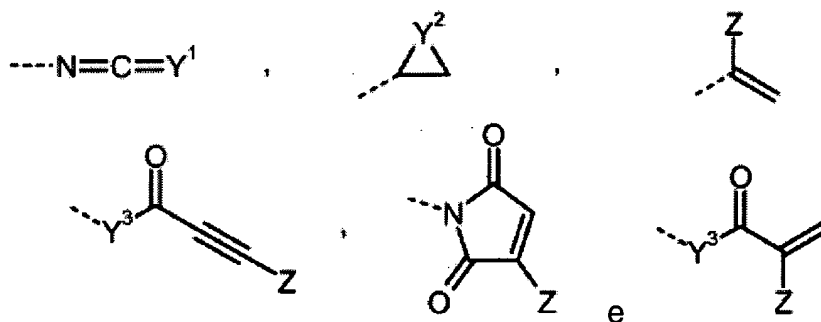
R^{11} e R^{12} independentes uns dos outros, representam um átomo de hidrogênio ou um radical selecionado a partir do grupo formado por $-R^{13}$, $-\text{COOR}^{13}$ e $-\text{CN}$, em que R^{13} representa um radical hidrocarboneto monovalente com 1 a 20 átomos de carbono.

5. Composto contendo aldimina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que X representa O ou S.

6. Composto contendo aldimina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que este é produzido através da reação de uma aldimina da fórmula (XI) com um composto **D** da fórmula (XII) com os grupos reativos A e A'



em que A' representa um grupo reativo, o qual é selecionado a partir do grupo abrangendo



15 e em que A' é idêntico com o grupo reativo A ou pode ser diferente deste.

7. Composto contendo aldimina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o composto **D** é um poliisocianato.

8. Composto contendo aldimina de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o composto **D** é um poliepóxido.

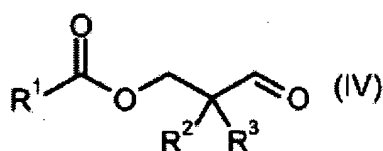
9. Composto contendo aldimina de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o composto **D** é um poli(met)acrilato.

10. Composto contendo aldimina de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que a aldimina da fórmula (XI) é usada em uma proporção de um mol-equivalente de hidrogênio ativo da aldimina para um mol-equivalente de grupos reativos do composto **D**.

11. Composto contendo aldimina de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que a aldimina da fórmula (XI) é usada em uma proporção de menos do que um mol-equivalente de hidrogênio ativo da aldimina para um mol-equivalente de grupos reativos do composto **D**.

12. Composto contendo aldimina de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 11, caracterizado pelo fato de que o grupo reativo A é diferente do grupo reativo A'.

13. Uso de um composto contendo aldimina (I), como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que é como fonte de um aldeído da fórmula (IV)



14. Processo, caracterizado pelo fato de ser um processo para a hidrólise de um composto contendo aldimina, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

15. Processo, caracterizado pelo fato de ser para a reticulação de um composto contendo aldimina, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que o produto de m e p da fórmula (I) fornece um valor de q ou menor, sob a influência de água.

16. Composição, caracterizada pelo fato de que contém um composto contendo aldimina, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

PI 0617774-5

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSTOS CONTENDO ALDIMINA, PROCESSO PARA HIDRÓLISE E RETICULAÇÃO BEM COMO COMPOSIÇÃO FARMACÊUTICA CONTENDO OS MESMOS".**

- 5 A presente invenção refere-se a compostos contendo aldimina da fórmula (I), bem como seus empregos. Os compostos contendo aldimina destacam-se pelo fato, de serem inodoros e na hidrólise dissociam aldeídos inodoros. Por isso, eles servem como fonte para aldeídos. Eles são usados em reações de reticulação.