



PI05208769
PI05208769

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0520876-9

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0520876-9

(22) Data do Depósito: 30/12/2005

(43) Data da Publicação do Pedido: 05/10/2006

(51) Classificação Internacional: C07C 249/02; C07C 251/08; C07C 209/26; C07C 211/50; C07C 211/53; C08G 18/32

(30) Prioridade Unionista: 28/03/2005 US 60/665,915

(62) Divisão do Pedido: PI 0520066-0 30/12/2005

(54) Título: DIAMINA SECUNDÁRIA, PROCESSO PARA FORMAR UMA DIAMINA SECUNDÁRIA, FORMULAÇÃO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLIURETANO

(73) Titular: ALBEMARLE CORPORATION, Sociedade Norte Americana. Endereço: 330 South Fourth Street, Richmond, VA 23219, Estados Unidos da América (US).

(72) Inventor: JOHN Y. LEE; DAVID W. OWENS; PAUL L. WIGGINGS; JUDIT O. ORGAD; MAHMOOD SABAHI; VERNON O. BRANDT

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 30/12/2005, observadas as condições legais.

Expedida em: 28 de Abril de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

“DIAMINA SECUNDÁRIA, PROCESSO PARA FORMAR UMA DIAMINA SECUNDÁRIA, FORMULAÇÃO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLIURETANO”

Dividido do Pedido de Patente de Invenção PI 0520066-0, depositado em
5 28/09/2007.

Campo de Invenção

Essa invenção está relacionada a preparação de diaminas secundárias à partir de diaminas primárias, e a novas diaminas aromáticas e diaminas aromáticas secundárias.

10 Descrição da Técnica Anterior

Existem vários compostos polifuncionais, incluindo dióis e diaminas aromáticas, que são indicadas para serem úteis como extensores de cadeia na preparação do poliuretano, poliuréia, e polímeros de poliuretano-uréia e/ou como agentes de cura para resinas epóxi. Nenhum desses compostos tem reatividade
15 tal de forma a torná-los universalmente ideal, e podem falhar no fornecimento de propriedades satisfatórias nos produtos feitos com o seu uso. Dessa maneira, existe ainda a necessidade de se achar novos compostos capazes de servir como extensores de cadeia ou agentes de cura. A US4,806,616 descreve o uso de um certo N, N'-dialquilfenilenodiaminas como extensores de cadeia na preparação de
20 poliuretanos e poliuréias. Nessa conexão, ver por exemplo a US4,528,363 a qual descreve o uso de diaminas secundárias alifáticas como parte de um ligante de resina, e US 6,218,480 B1, que descreve o uso de diaminas aromáticas como endurecedores para poliuretanos. Diaminas aromáticas secundárias tem sido também usadas como anti-degradantes da borracha, ver US4,900,868.

25 Iminas são formadas normalmente através da combinação de aminas primárias e um aldeído ou uma cetona. Tais iminas podem ser usadas como flavorizantes (ver US3,625,710) ou fragrâncias (ver EP 1067116).

Até hoje, não foi encontrada a possibilidade de se obter diaminas aromáticas contendo grupos com dois ou mais átomos de carbono de diaminas
30 primárias onde os dois grupos amino estão ambos no anel fenil, ou um grupo

amino está em cada um dos dois anéis fenil, onde os dois anéis fenil estão conectados através de uma ponte alcalina, e em cada posição orto (imediatamente adjacente) de cada grupo amino originam hidrocarbíl substituto. Tentativas de preparação de diaminas através da reação de tais diaminas primárias com acetaldéido ou acetona na presença ou ausência de catalisadores não funcionaram; ver US5,041,668 e 5,008,453. Tem sido indicado que a presença de um grupo aril no nitrogênio ou carbono de um grupo imina estabilizou a imina; entretanto, tem sido reportado que pelo menos alguns dos compostos previamente acreditados de serem iminas aromáticas estáveis tem sido identificadas erroneamente e onde polímeros são realmente formados de iminas instáveis. Nessa conexão, ver Distefano et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1985, pp. 1623-1627.

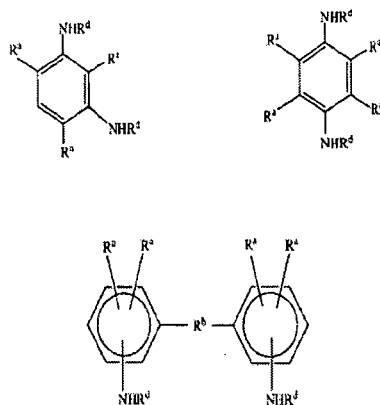
Deverá ser favorável ter rotas de diaminas secundárias aromáticas que podem ser obtidas a partir de tais diiminas. Existe uma necessidade crescente de extensores de cadeia com taxas mais lentas de cura, de forma que seria uma grande vantagem se essas diaminas secundárias aromáticas exibissem taxas mais lentas de cura em relação àqueles extensores com cadeias disponíveis presentes.

Sumário da Invenção

Diaminas secundárias aromáticas feitas a partir de diiminas aromáticas do tipo (a) diimina aromática a qual está tanto na forma de um anel de benzeno contendo dois grupos imino no anel, nos quais cada posição orto de um grupo imino ($-N=R$) dá origem a um grupo hidrocarbíl, ou na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e possuindo um grupo imino em cada anel, nos quais cada posição orto de cada grupo imino dá origem a um grupo hidrocarbíl, são também compostos da invenção. Surpreendentemente, tais diaminas secundárias aromáticas apresentam taxas mais lentas de cura em relação àquelas disponíveis com extensores presentes na cadeia. Taxas lentas de cura são desejáveis para certas propriedades de aplicações comerciais. Através de hidrogenação (redução) de diiminas aromáticas do tipo (a), as correspondentes diaminas secundárias aromáticas novas da invenção são

formadas. Processos para formação de diaminas secundárias, incluindo as diaminas secundárias aromáticas que são compostos da invenção, à partir de diaminas primárias em um passo também são fornecidos por essa invenção. Em todos os processos da invenção, condições de pressão e temperatura relativamente moderadas são usadas; vantajosamente, um aparelho de processo normal pode ser empregado, de forma que não é necessário um equipamento especializado, assim como os requeridos para reações de alta pressão. Isso é de particular significância em processos onde o gás hidrogênio é empregado na formação de diaminas secundárias. O processo tecnológico dessa invenção pode ser usado para preparar uma imensa variedade de diaminas conhecidas e diaminas secundárias através da reação de diaminas primárias com cetonas e aldeídos.

Uma incorporação dessa invenção fornece, como novos compostos de interesse, diaminas secundárias aromáticas onde a diamina secundária está tanto na forma de um anel de benzeno contendo dois grupos amino secundários em seu anel, onde os grupos amino secundários são meta ou para relativos um ao outro, e nos quais cada posição orto de um grupo amino secundário dá origem a um grupo hidrocarbíl, ou está na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e possuindo um grupo amino secundário em cada anel, onde cada posição orto de um grupo amino secundário dá origem a um grupo hidrocarbíl, e onde cada grupo hidrocarbíl tem pelo menos dois átomos de carbono. As diaminas aromáticas secundárias da invenção podem ser representadas pelas estruturas:



onde cada R^a pode ser o mesmo ou diferente, onde cada R^a é um grupo hidrocarbíl, R^b é uma ponte alcalina, e cada R^c é um grupo hidrocarbíl contendo pelo menos dois átomos de carbono.

Outra incorporação da invenção é o processo de formação de
5 diamina secundária. O processo consiste em misturar junto pelo menos uma cetona ou aldeído, pelo menos resina ácida de troca iônica, pelo menos um agente de hidrogenação, e pelo menos uma diamina primária, de forma que uma diamina secundária é formada. A diamina primária é I) uma diamina primária aromática onde está tanto na forma de um anel de benzeno contendo dois grupos amino
10 primários no seu anel ou na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e tendo um grupo amino primário em cada anel, onde pelo menos uma posição orto de cada grupo amino primário tem um átomo de hidrogênio como substituto, ou II) uma diamina primária aromática a qual está tanto na forma de um anel de benzeno contendo dois grupos amino primários, onde esses grupos
15 amino primários são meta ou para relativos um ao outro na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e tendo um grupo amino primário em seu anel, onde cada posição orto de um grupo amino primário dá origem a um grupo hidrocarbíl, ou III) uma diamina primária alifática. Quando uma diamina primária é I), o agente de hidrogenação é um agente de transferência de hidreto,
20 um reagente de dissolução de metal, um redutor de borano, ou hidrogênio com catalizador de hidrogenação, onde o catalizador de hidrogenação é uma platina sulfatado no carbono, paládio sulfatado no carbono, ou a mistura destes. Quando a diamina primária é II), o agente de hidrogenação é reagente de dissolução de metal ou hidrogênio com catalisador de hidrogenação onde o catalizador de
25 hidrogenação é uma platina sulfatado no carbono, paládio sulfatado no carbono, ou a mistura destes, ou é selecionado do grupo consistindo de paládio no carbono, platina no carbono, ou a misturas de ambos os dois, quando usados com sulfeto de hidrogênio ou pelo menos um ácido forte. Quando a diamina primária é III), o agente de hidrogenação é um agente de transferência de hidreto, um reagente de
30 dissolução de metal, um redutor de borano, ou hidrogênio com catalizador de

hidrogenação, onde o catalizador de hidrogenação é uma platina sulfatado no carbono, paládio sulfatado no carbono, ou a mistura destes.

Outra incorporação dessa invenção é o processo de formação de uma diamina secundária aromática. O processo compreende misturar junto a esta pelo menos uma cetona ou aldeído, um hidrogênio, um catalisador de hidrogenação selecionado de uma platina sulfatada no carbono, paládio sulfatado, ou uma mistura destes, e pelo menos uma diamina primária, de forma que uma diamina secundária é formada. Quando a diamina primária é I), uma diamina primária aromática a qual está tanto na forma de um anel de benzeno contendo dois grupos amino primários no seu anel ou na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e tendo um grupo amino primário em cada anel, onde pelo menos uma posição orto de cada grupo amino primário tem um átomo de hidrogênio como substituto, o processo é conduzido à temperatura na faixa de aproximadamente 20⁰ C a aproximadamente 120⁰ C e à uma pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 14 a aproximadamente 125 pounds por inch quadrado. Quando uma diamina primária é II) uma diamina primária aromática a qual está tanto na forma de um anel de benzeno contendo dois grupos amino primários, onde esses grupos amino primários são meta ou para relativos um ao outro ou está na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e tendo um grupo amino primário em seu anel, onde cada posição orto de um grupo amino primário dá origem a um grupo hidrocarbíl, o processo é conduzido a uma temperatura na faixa de aproximadamente 75⁰ C a aproximadamente 140⁰ C e à uma pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 14 a aproximadamente 150 pounds por inch quadrado. Quando a diamina primária é III) uma diamina alifática primária, o processo é conduzido a uma temperatura na faixa de aproximadamente 20⁰ C a aproximadamente 140⁰ C e à uma pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 14 a aproximadamente 150 pounds por inch quadrado.

Ainda outra incorporação dessa invenção é a formulação a qual é formada por ingredientes compreendendo pelo menos um poliol e/ou pelo menos

uma polieteramina, pelo menos um isocianeto, e pelo menos uma diamina secundária aromática. A diamina secundária aromática é pelo menos uma diamina secundária aromática descrita acima como novos compostos da matéria.

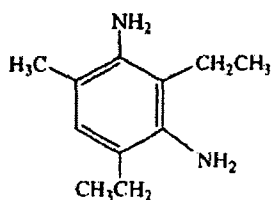
É ainda outra incorporação dessa invenção um processo de produzir poliuretano, poliuréia, ou poliuréia-etano. O processo compreende misturar pelo menos um poliol, e/ou pelo menos uma polieteramina, pelo menos um isocianato, e pelo menos uma diamina secundária aromática. A diamina secundária aromática é pelo menos uma das diaminas secundárias aromáticas descritas como novos compostos da matéria.

Estas e outras incorporações da invenção e características da invenção serão aparentes mais adiante à partir das descrições e reivindicações anexas.

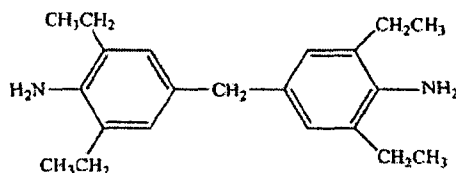
Descrições detalhadas da invenção

Alguns termos que são comumente usados na arte da técnica podem ser usados para referir-se a vários aspectos da presente invenção. Iminas, que são produtos da reação da amina primária e o composto carbonil são algumas vezes denominados bases de Shiff, e tais iminas são formadas por pelo menos um dos processos da invenção. Quando um composto carbonil usado na formação de uma imina é uma cetona, tal imina é ocasionalmente referida como uma ketamina; similarmente, quando um composto carbonil usado para formar a imina é um aldeído, tal imina é ocasionalmente referida como uma aldimina. Para a formação de uma amina secundária de uma amina primária e um aldeído ou uma cetona é normalmente referida como alcalinização redutiva ou aminação redutiva, e os termos “alcalinização redutiva” e “aminação redutiva” podem ser usados para descrever alguns dos processos da invenção.

Àqueles habilitados no estado da técnica irão reconhecer que existem várias maneiras de nomear as diaminas primárias aromáticas usadas no processo da invenção, assim como as diiminas aromáticas e diaminas secundárias aromáticas da invenção. Por exemplo, a estrutura



a qual representa a diamina primária aromática particularmente preferida no processo da invenção, pode ser chamada 2,4-dietil-6-metil-1,3-benzenodiamina, 2,4-dietil-6-metil-1,3-fenilodiamina, 3,5-dietil-2,4-diaminotolueno, ou 3,5-dietil-tolueno-2,4-diamina. Similarmente, a estrutura



5 a qual representa outra diamina primária aromática preferida particularmente no processo da invenção, pode ser chamada 4,4'-metilenebis (2,6-dietilbenzenamina), 4,4'-metilenebis (2,6-dietilanilina), ou 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano.

Enquanto o termo "diamina secundária" é usado através desse documento para referir-se a diaminas produzidas pelo processo dessa invenção no qual ambos grupos amino são secundários, é entendido que o processo dessa invenção produz diaminas nas quais apenas um dos grupos amino é secundário (e o outro grupo amino é primário), apesar de em pequenas quantidades, porque o processo da invenção não necessariamente produz diamina (s) onde ambos os grupos amino são secundários em 100% da produção. Quando o termo "diamina secundária aromática" é usado para referir-se a composições da invenção, este geralmente não inclui diaminas aromáticas nas quais um grupo amino é secundário e o outro grupo amino é primário, exceto como impurezas presentes (usualmente em pequenas quantidades) em diaminas secundárias aromáticas.

Compostos da invenção

20 **A. Diaminas secundárias aromáticas**

Uma diamina secundária aromática a qual é um composto da

invenção é uma diamina secundária na qual cada grupo hidrocarbíl amino tem pelo menos dois átomos de carbono, e a dita diamina secundária está tanto na forma de uma anel de benzeno contendo dois grupos amino secundários no anel, os ditos grupos amino secundário são meta ou para relativos um ao outro, nos quais cada posição orto (imediatamente adjacente) de um grupo amino secundário (-NHR) dá origem a um grupo hidrocarbíl, ou está na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e possuindo um grupo amino secundário em cada anel, nos quais cada posição orto (imediatamente adjacente) de cada grupo amino secundário dá origem a um grupo hidrocarbíl. Os grupos hidrocarbíl orto dos grupos amino secundários nos anéis de benzeno podem ser os mesmos ou diferentes. Exemplos de grupos hidrocarbíl apropriados no anel aromático inclui metil, etil, propil, isopropil, n-butil, sec-butil, t-butil, pentil, ciclopentil, hexil, metilciclohexil, heptil, octil, ciclooctil, nonil, decil, dodecil, fenil, benzil, e afins. Quando a diamina secundária aromática está na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e tendo um grupo amino secundário em cada anel e o grupo amino secundário é adjacente (orto) à ponte alcalina, a ponte alcalina é considerada como um grupo hidrocarbíl orto para um grupo amino secundário. Grupos hidrocarbíl preferidos nos anéis de benzeno (orto para um grupo amino secundário) de diaminas secundárias aromáticas são grupos alquil de cadeias inteiras ou cadeias ramificadas possuindo de um a aproximadamente seis átomos de carbono; grupos hidrocarbíl particularmente preferidos são metil, etil, isopropil, butil, e misturas de dois ou mais desses grupos. Aqui, a preferência por grupos butil incluem grupos n-butil, sec-butil, e t-butil. A ponte alcalina de dois anéis da diamina secundária possui de um a aproximadamente seis átomos de carbono; preferencialmente, a ponte possui de um a aproximadamente três átomos de carbono. Mais preferencialmente, a ponte alcalina possui de um a dois átomos de carbono; altamente preferida é a ponte possuindo um átomo de carbono, isto é, um grupo metileno. Grupos hidrocarbíl amino particularmente preferidos são grupos isopropil e sec-butil.

Através deste documento, o termo "grupo hidrocarbíl amino" refere-se

ao grupo hidrocarbíl ligado a um átomo de hidrogênio de uma diamina secundária aromática, o dito grupo hidrocarbíl não é um anel de benzeno ao qual o átomo de nitrogênio está ligado de maneira a formar uma diamina secundária aromática. Exemplos de grupos hidrocarbíl amino inclui etil, propil, isopropil, 1-ciclopropiletil, n-butíl, sec-butíl, ciclobutíl, 2-etilbutíl, 3,3-dimetil-2-butíl, 3-pentíl, 3-penteno-2-il, ciclopentíl, 2,5-dimetilciclopentíl, 2-ciclopentenil, hexil, metilciclohexil, mentil, ionil, foril, isoforil, heptil, 2,6-dimetil-3-heptil, ciclooctil, 5-nonil, decil, 10-undecenil, dodecil, benzil, 2,4-dimetilbenzil, 2-feniletil, 1-fenilpentil, 1-naftil, 2-naftil, 1-naftiletil, e afins. Grupos hidrocarbíl amino particularmente preferidos são grupos isopropil e sec-butíl.

Diaminas secundárias aromáticas possuindo dois grupos amino secundários no anel preferencialmente possuem grupos amino secundários meta relativos um ao outro. Nessas diaminas secundárias preferidas, o grupo hidrocarbíl amino preferido é um grupo alquil de cadeia inteira ou cadeia ramificada possuindo de três a seis átomos de carbono. Particularmente preferidas são as diaminas secundárias aromáticas, nas quais o grupo hidrocarbíl entre os dois grupos amino secundários meta é um grupo metil, enquanto os dois grupos hidrocarbíl restantes são grupos etil, e aqueles nos quais o grupo hidrocarbíl entre os dois grupos meta imino é um grupo etil, enquanto um dos dois grupos hidrocarbíl restantes é um grupo metil e o outro é um grupo etil, e misturas destes, especialmente quando grupos hidrocarbíl amino são grupos isopropil ou sec-butíl.

Diaminas secundárias aromáticas preferidas na qual um grupo amino secundário está em cada um dos dois anéis de benzeno, onde os dois anéis de benzeno estão conectados por uma ponte alcalina, tem ambos grupos amino secundários para relativo a ponte alcalina. A diamina secundária aromática particularmente preferida desse tipo é um composto onde cada grupo orto hidrocarbíl de um grupo amino secundário é um grupo etil e a ponte alcalina é um grupo metileno; este é especialmente preferido quando os grupos hidrocarbíl amino são grupos isopropil ou sec-butíl.

Diaminas secundárias aromáticas dessa invenção contendo ambos

grupos amino secundários em um anel de benzeno inclui, mas não são limitados a, N,N'-diisopropil-2,4,6-trietil-1,3-benzenodiamina, N,N'-di-sec-butil-2,4,6-trietil-1,3-benzenodiamina, N,N'-di-2-pentil-2,4,6-trietil-1,3-benzenodiamina, N,N'-diisopropil-(2,4-dietil-6-metil-1,3-benzenodiamina), N,N'-diisopropil-(4,6-dietil-2-metil-1,3-benzenodiamina), N,N'-di-sec-butil-(4,6-dietil-2-metil-1,3-benzenodiamina), N,N'-di(2-naftil)-(4,6-dietil-2-metil-1,3-benzenodiamina), N,N'-di(2-ciclopentenil)-(2,4-diisopropil-6-metil-1,3-benzenodiamina), N,N'-diisopropil-(2-metil-4,6-di-sec-butil-1,3-benzenodiamina), N,N'-di-sec-butil-(2-metil-4,6-di-sec-butil-1,3-benzenodiamina), N,N'-di(1-ciclopiletil)-(2-metil-4,6-di-sec-butil-1,3-benzenodiamina), N,N'-di(3,3-dimetil-2-butil)-(2-etil-4-isopropil-6-metil-1,3-benzenodiamina), N,N'-diisopropil-2,4,5,6-tetra-n-propil-1,3-benzenodiamina, N,N'-di(3-penteno-2-il)-2,4,5,6-tetra-n-propil-1,3-benzenodiamina, e N,N'-di(4hexil)-2,3,5,6-tetraetil-1,4-benzenodiamina. Diaminas aromáticas particularmente preferidas contendo ambos grupos amino em um anel de benzeno são N,N'-diisopropil-(2,4-dietil-6-metil-1,3-benzenodiamina), N,N'-diisopropil-(4,6-dietil-2-metil-1,3-benzenodiamina), e misturas destes; N,N'-di-sec-butil-(2,4-dietil-6-metil-1,3-benzenodiamina), N,N'-di-sec-butil-(4,6-dietil-2-metil-1,3-benzenodiamina), e misturas destes.

Exemplos de diaminas secundárias aromáticas dessa invenção nas quais um grupo amino secundário está em cada um dos anéis de benzeno incluindo N,N'-diisopropil-2,2'-metilenebis(6-n-propilbenzenoamina), N,N'-di-sec-butil-2,2'-metilenebis(3,6-di-n-propilbenzenoamina), N,N'-di(2,4-dimetilbenzil)-2,2'-metilenebis(5,6-dihexilbenzenoamina), N,N'-diisopropil-3,3'-metilenebis(2,6-di-n-butilbenzenoamina), N,N'-di(2,4-dimetil-3-pentil)-3,3'-metilenebis(2,6-di-n-butilbenzenoamina), N,N'-diisopropil-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina), N,N'-di-sec-butil-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina), N,N'-di(2-hexil)-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina), N,N'-di(1-naftiletil)-4,4'-metilenebis(2,6-diisopropilbenzenoamina), N,N'-diclobutil-4,4'-metilenebis(2-isopropil-6-metilbenzenoamina), N,N'-di(1-metil-3-il)-4,4'-metilenebis(2-metil-6-tert-butilbenzenoamina), N,N'-di-sec-butil-4,4'-(1,2-etanodiil)bis(2,6-

dietilbenzenoamina), N,N'-di(1-ciclopentiletil)-4,4'-(1,2-etanodiil)bis(2,6-dietilbenzenoamina),
 dietilbenzenoamina), N,N'-di(2-etilbutil)-4,4'-(1,2-etanodiil)bis(2,6-diisopropilbenzenoamina),
 diisopropilbenzenoamina), N,N'-di(10-undecil)-2,2-metilenebis(3,4,6-tripentilbenzenoamina),
 tripentilbenzenoamina), N,N'-di(4-heptil)-3,3-metilenebis(2,5,6-trihexilbenzenoamina),
 5 trihexilbenzenoamina), N,N'-dimetil-4,4-metilenebis (2,3,6-trimetilbenzenoamina),
 N,N'-dibenzil-4,4-metilenebis(2,3,4,6-tetrametilbenzenoamina), e afins. Diaminas aromáticas particularmente preferidas nas quais um grupo amino está em cada um dos dois anéis de benzeno são N,N'-diisopropil-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) e N,N'-di-sec-butil-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina).

10 Componentes do processo da invenção

A. Cetonas e aldeídos

Nos processos da invenção, cetonas hidrocarbíl e aldeídos hidrocarbíl são usados. A porção hidrocarbíl da cetona ou aldeído pode ser alifática (cadeia cíclica, ramificada, ou inteira), insaturada, aromática, ou alquilaromática. A porção
 15 hidrocarbíl é preferencialmente alifática, alquilaromática ou aromática. Mais preferencialmente, a porção hidrocarbíl de uma cetona ou aldeído é um grupo cadeia inteira alifática ou um grupo alifático ramificado; especialmente preferido é uma cadeia inteira alifática. Em relação à cetonas, essa preferência por cadeia inteira alifática refere-se a porções hidrocarbíl em ambos os lados do grupo
 20 carbonil. Preferencialmente, as cetonas e aldeídos usados na prática dessa invenção tem de três à aproximadamente vinte átomos de carbono. Mais preferidos são cetonas e aldeídos contendo de três à aproximadamente quinze átomos de carbono. Cetonas e aldeídos especialmente preferidos tem uma porção hidrocarbíl a qual é uma cadeia inteira alifática ou um grupo alifático ramificado, e
 25 tem de três à aproximadamente quinze átomos de carbono.

O razão molar de uma cetona ou aldeído de uma diamina primária é normalmente pelo menos aproximadamente um mol de cetona ou aldeído por mol de grupo amino, isto é, pelo menos aproximadamente dois moles de cetona ou aldeído por mol de diamina. Preferencialmente, um excesso de cetona ou aldeído
 30 é usado, mais preferencialmente pelo menos aproximadamente 10% de excesso

molar de cetona ou aldeído relativo à diamina primária é usado. Grandes excessos de cetona ou aldeído são aceitáveis na prática dessa invenção; a cetona ou aldeído podem ser, e preferencialmente estão, presente em quantidade suficiente para também atuar como um solvente. Na verdade, um grande excesso de cetona ou aldeído é considerado benéfico porque, como é bem conhecido no estado da técnica, a formação de uma diimina comporta-se como um equilíbrio, e excesso de cetona ou aldeído ajuda a transferir o equilíbrio a favor da formação da diimina.

Cetonas apropriadas incluem acetona (2-propanona), cetona metil etil (2-butanona), 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 3-hexanona, 2-heptanona, 4-heptanona, 3-octanona, 4-octanona, 3-nonanona, 5-nonanona, 2-undecanona, 6-undecanona, cetona di-n-hexil, 8-pentadecanona, 9-heptadecanona, 10-nonadecanona, ciclobutanona, ciclopentanona, ciclohexanona, cetona ciclopropil metil (1-(ciclopropil)etanona), cetona ciclobutil metil, cetona ciclopentil metil, cetona ciclohexil metil, 3-metil-2-pentanona, 4-metil-2-pentanona (cetona metil isobutil), 2-metil-ciclopentanona, 3-metil-ciclopentanona, 5-metil-2-hexanona, 4-metil-3-heptanona, 3,3-dimetil-2-butanona (cetona metil tert-butil), 2,4-dimetil-3-pentanona, 2,6-dimetil-3-heptanona, 3,5-dimetil-4-heptanona, 2-metilciclohexanona, 2,5-dimetilciclopentanona, mentona, cetona etilvinil (1-penteno-3-um), 3-penteno-2-um, 2-ciclopentanona, α -ionona, β -ionona, forona (2,6-dimetil-2,5-heptadieno-4-um), isoforona, 1,3-difenilacetona, fenilacetona (fenil-2-propanona), 1-fenil-2-butanona, acetofenona, isobutirofenona, valerofenona (1-fenil-1-pentanona), hexanofenona, 1-acetonaftona, e afins. Cetonas preferidas incluem acetona, cetona metil etil, 3,3-dimetil-2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, 4-heptanona, e 5-nonanona. Acetona, cetona metil etil, 4-heptanona, 3,3-dimetil-2-butanona, e 4-metil-2-pentanona são cetonas particularmente preferidas na prática dessa invenção.

Aldeídos que podem ser usados na prática dessa invenção inclui acetaldeído, propionaldeído, butiraldeído, valeraldeído (pentanal), isovaleraldeído, exanal, ciclohexanocarboxaldeído, heptaldeído, octil aldeído, nonil aldeído, decil aldeído, undecil aldeído, dodecil aldeído, dois-etilbutiraldeído, crotonaldeído,

undecilenico aldeído (10-undecenal), cinnamalaldeído, fenilacetadeído, benzaldeído, 2,4-dimetilbenzalaldeído, tolualaldeído, mesitalaldeído, 1-naftaldeído, e afins. Aldeídos preferidos incluem acetalaldeído e propionalaldeído.

Enquanto o uso tanto de uma cetona ou um aldeído é preferido, misturas podem ser empregadas. Tais misturas podem incluir duas ou mais cetonas, dois ou mais aldeídos, ou pelo menos uma cetona e pelo menos um aldeído. O uso da mistura de cetonas e/ou aldeídos pode resultar em uma mistura dos produtos.

Usualmente, a cetona e/ou aldeído está na forma líquida quando é usado nos processo da invenção. Para algumas cetonas e aldeídos, temperaturas elevadas e/ou pressão aumentada irá liquefazer a cetona ou aldeído. Se tais condições não forem usadas, um solvente pode ser usado para fornecer a cetona ou aldeído na forma líquida.

B. Agentes de hidrogenação

Vários agentes de hidrogenação podem ser usados nos processos da invenção. Tais agentes de hidrogenação são apropriados dependendo da diamina primária usada nos processos. Tipos de agentes de hidrogenação podem ser usados incluindo agentes de transferência de hidretos como cianoborohidreto sódico, borohidreto sódico, hidreto de alumínio sódico, hidreto de alumínio lítico, e afins; reagentes "de dissolução de metal" como Al com álcool, Al/Hg, Al/Pd com HCl, Na com álcool, Na/Hg, Mg com álcool, Fé com HCl, Zn com HCl, Zn/Cu com HCl, Zn/Hg com HCl, Zn/Pd com HCl, Zn/Cu/Pd com HCl, e afins; redutores de borano incluindo BH₃-piridina e BH₃-dimetilamina; e hidrogênio com um catalisador de hidrogenação onde o catalisador de hidrogenação pode ser platina sulfatada no carbono, paládio sulfatado no carbono, ou a mistura de ambos. Todos estes agentes de hidrogenação são normalmente adequados para os processos da invenção na qual a diamina primária é uma diamina alifática ou uma diamina primária aromática na qual pelo menos uma posição orto de cada grupo amino primário tem um átomo de hidrogênio como um substituto (ver abaixo). Um tipo preferido de agente de hidrogenação é hidrogênio com um catalisador de

hidrogenação; um catalisador de hidrogenação preferido é platina sulfatada no carbono.

Alguns agentes de hidrogenação a pouco descritos não parecem ser tão efetivo quando a diamina primária é uma diamina primária aromática na qual cada posição orto de um grupo amino primário dá origem a um grupo hidrocarbíl (ver abaixo). Em particular, agentes de transferência de hidreto reagem muito vagorosamente com diaminas primárias aromáticas na qual cada posição orto de um grupo amino primário dá origem a um grupo hidrocarbíl, algumas vezes formando géis; e ainda, até hoje, paládio no carbono ou platina no carbono (não sulfatado, ou sem a presença de um ácido forte) não tem produzido produtos notáveis quando usados com uma diamina primária aromática na qual cada posição orto de um grupo amino primário dá origem a um grupo hidrocarbíl. Paládio no carbono ou platina no carbono podem ser catalisadores de hidrogenação efetivos na presença de sulfeto de hidrogênio ou um ácido forte como o ácido sulfúrico, ácido hidrocloreídrico, ácido fosfórico, e afins, para processos usando de amins primárias aromáticas na qual cada posição orto de um grupo de amino primário dá origem a um grupo hidrocarbíl. Assim, para diaminas primárias aromáticas nas quais cada posição orto de um grupo aminoprimário dá origem a um grupo hidrocarbíl, o agente de hidogenção é geralmente tanto um reagente de dissolução de metal ou hidrogênio com um catalisador de hidrogenação, onde o catalisador de hidrogenação é platina sulfatada no carbono, paládio sulfatado no carbono, ou mistura destes, ou é selecionado a partir do paládio no carbono, platina no carbono ou a mistura de ambos, quando usado com sulfeto de hidrogênio ou pelo menos um ácido forte. Na pratica dessa invenção, platina sulfatada no carbono, Pt(S)/C, tem sido considerado como um catalisador de hidrogenação efetivo para diaminas primárias aromáticas nais quais cada posição orto de um grupo amino primário da origem a um grupo hidrocarbíl; assim o hidrogênio com platino sulfatado no carbono é um agente de hidrogenação especialmente preferido para processos empregando

diaminas primárias aromáticas nas quais cada posição orto de um grupo diamino primário da origem a um grupo hidrocarbíl.

Quantidades adequadas de catalisador de hidrogenação podem ser relativamente baixas, isto é, na faixa de aproximadamente 0,5% de peso a aproximadamente 10% de peso relativo à diamina primária. Mais adequadamente, na faixa de aproximadamente 0,75% de peso a aproximadamente 6% de peso de catalisador de hidrogenação pode ser usado relativo a diamina primária. É agora encontrado que com o uso de grandes quantidades de catalisadores de hidrogenação, a reação ocorre mais rapidamente. Assim a razão do peso da diamina primária para o catalisador na faixa de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:20 é possível e a razão de peso de uma diamina primária para um catalisador de hidrogenação na faixa de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10 é preferido. Mais preferido é a razão de peso de uma diamina primária para um catalisador de hidrogenação na faixa de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:5. o uso de uma quantidade de catalisador em faixas preferidas fornecem diaminas secundárias em altos rendimentos em relativamente curto tempo de reação, em pelo menos algumas instâncias em menos de meia hora ou em vários minutos numa escala de tempo de laboratório.

O catalisador de hidrogenação pode estar tanto na forma em pó ou na forma granular. A forma granular de um catalisador de hidrogenação ajustam uma solução mais prontamente que faz na forma em pó e a forma granular tende a ter reações mais vagarosas que são vistas na forma em pó, entretanto, reações laterais são minimizados quando o catalisador de hidrogenação esta na forma granular. Assim, a forma preferível do catalisador de hidrogenação pode variar com uma diamina primária particular e cetona ou aldeído escolhidos, assim como minimizar reações laterais podem ser de grande significância em alguns sistemas, enquanto em outros a taxa de reação aumentada pode ser mais importante.

Quando escolher um agente de hidrogenação especialmente os reagentes "de dissolução de metal" os quais são usados em conjunto com um

ácido, um hidrogênio com um catalisador de hidrogenação onde um ácido deve estar presente, deve ser lembrado que como mencionado acima, ácidos fortes podem causar a dimerização e/ou polimerização de algumas cetonas.

C. Diaminas primárias aromáticas

5 Um tipo de diamina primária aromática usada em processos dessa invenção tem pelo menos uma posição orto para cada grupo amino o qual tem um átomo de carbono como substituto, e a diamina primária aromática está tanto na forma de um anel de benzeno contendo dois grupos amino primários no anel, ou na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e
10 possuindo um grupo amino primário em cada anel. Os anéis de benzeno podem ter, mas não precisa, um ou mais grupos hidrocarbíl em seu(s) anel (is) de benzeno. Grupos hidrocarbíl, quando presentes nos anéis de benzeno, podem ser o mesmo ou diferentes. Quando ambos os grupos amino primários estão no anel de benzeno, os grupos amino primários podem estar em qualquer posição relativa
15 um ao outro no anel; preferencialmente, os grupos amino primários são meta ou para relativos um ao outro. Quando os grupos amino primários estão em dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina. A ponte alcalina da diamina com dois anéis de benzeno tem de um à aproximadamente seis átomos de carbono; preferencialmente, a ponte alcalina tem um ou dois átomos de carbono;
20 altamente preferido é a ponte alcalina contendo um átomo de carbono. Os grupos hidrocarbíl, quando presentes no anel (is) de benzeno, são como descritos acima para diaminas aromáticas. Quando um ou mais grupos hidrocarbíl estão presentes no anel (is) de benzeno, os grupos hidrocarbíl podem ter um à aproximadamente vinte átomos de carbono; preferencialmente, os grupos hidrocarbíl tem um à
25 aproximadamente seis átomos de carbono.

Diaminas primárias aromáticas contendo ambos os grupos amino primários no anel de benzeno inclui, mas não são limitados a, 1,2-benzenodiamina, 1,3-benzenodiamina, 1,4-benzenodiamina, 4-etil-1,2-benzenodiamina, 2-isopropil-1,3-benzenodiamina, 4-tert-butil-1,3-benzenodiamina,
30 2-pentil-1,4-benzenodiamina, 4,5-dihexil-1,2-benzenodiamina, 4-metil-5-heptil-1,3-

benzenodiamina, 4,6-di-n-propil-1,3-benzenodiamina, 2,5-dioctil-1,4-benzenodiamina, 2,3-dietil-1,4-benzenodiamina, e 4,5,6-trihexil-1,3-benzenodiamina. Diaminas primárias aromáticas preferidas contendo ambos grupos amino primários em um anel de benzeno e pelo menos uma posição orto para cada grupo amino primário tem um átomo de carbono como substituto inclui 1,3-benzenodiamina e 1,4-benzenodiamina.

Exemplos de diaminas primárias aromáticas apropriadas nas quais um grupo amino primário está em cada um dos dois anéis de benzeno inclui

2,2'-metilenebis(benzenoamina), 2,3'-metilenebis(benzenoamina), 2,4'-metilenebis(benzenoamina), 3,3'-metilenebis(benzenoamina), 3,4'-metilenebis(benzenoamina), 4,4'-metilenebis(benzenoamina), 4,4'-(1,2-etanodiol)bis(benzenoamina), 3,4'-(1,3-propanodiol)bis(benzenoamina), 2,2'-metilenebis(5-tert-butil-benzenoamina), 3,3'-metilenebis(2-metilbenzenoamina), 3,3'-metilenebis(5-pentilbenzenoamina), 3,3'-metilenebis(6-isopropilbenzenoamina), 4,4'-metilenebis(2-metilbenzenoamina), 4,4'-metilenebis(3-sec-butilbenzenoamina), 4,4'-(1,2-etanodiol)bis(2-metilbenzenoamina), 3,3'-metilenebis(2,4-dipentilbenzenoamina), 3,3'-metilenebis(2,4-dipentilbenzenoamina), 3,3'-metilenebis(5,6-diisopropilbenzenoamina), 4,4'-metilenebis(2,3-di-sec-butilbenzenoamina), 4,4'-metilenebis(3,5-di-tert-butilbenzenoamina), e afins.

Diaminas primárias aromáticas preferidas nas quais um grupo amino primário está em cada um dos dois anéis de benzeno e pelo menos uma posição orto de cada grupo amino primário tem um átomo de hidrogênio como substituto inclui 4,4'-metilenebis(benzenoamina) e 4,4'-metilenebis(2-metilbenzenoamina).

D. Diaminas primárias aromáticas preferidas

Outro tipo de diamina primária aromática para o uso em processos da invenção, a qual é um tipo preferido de diamina primária aromática, é uma diamina primária aromática na qual cada posição orto (imediatamente adjacente) de um grupo amino primário dá origem a um grupo hidrocarbilo, e a dita diamina primária aromática está tanto na forma de um anel de benzeno contendo dois grupos amino primários no anel, os ditos grupos amino primários são meta ou para relativos um

ao outro, ou está na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e possuindo um grupo amino primário no anel. Os grupos hidrocarbíl no anéis de benzeno (adjacentes aos grupos amino) geralmente tem até aproximadamente vinte átomos de carbono, e os grupos hidrocarbíl podem ser os mesmos ou diferentes. A ponte alcalina da diamina com dois anéis de benzeno tem de um à aproximadamente seis átomos de carbono; preferencialmente, a ponte alcalina tem um à aproximadamente três átomos de carbono. Mais preferivelmente, a ponte alcalina tem um à dois átomos de carbono; especialmente preferido como ponte alcalina é o grupo metileno. Grupos hidrocarbíl particularmente preferidos no anel (is) de benzeno são metil, etil, isopropil, butil e misturas de dois ou mais desses grupos. Aqui, grupos butil incluem n-butil, sec-butil e t-butil.

Diaminas primárias aromáticas mais preferidas com dois grupos amino primários em um anel de benzeno tem grupos amino primários meta relativos um ao outro. Nestas diaminas primárias mais preferidas, o grupo amino hidrocarbíl é um grupo de cadeia inteira ou grupo alquil de cadeia ramificada possuindo de um à aproximadamente seis átomos de carbono. Grupos hidrocarbíl altamente preferidos são metil, etil, isopropil, butil e misturas de dois ou mais desses grupos, onde a preferência por grupos butil incluem grupos n-butil, sec-butil, e t-butil. Particularmente preferidas são diaminas primárias aromáticas nas quais o grupo hidrocarbíl entre os dois grupos amino primários meta é um grupo metil, enquanto os dois grupos hidrocarbíl remanescentes são grupos etil, e aqueles nos quais o grupo hidrocarbíl entre os dois grupos amino primários meta é um grupo etil, enquanto um dos dois grupos hidrocarbíl remanescentes é um grupo metil e o outro é um grupo etil, e misturas destes. Diaminas primárias aromáticas mais preferidas são também aquelas nas quais um grupo amino primário está em cada um dos dois anéis de benzeno, onde os dois anéis de benzeno são conectados por uma ponte alcalina, e tem ambos os grupos amino primários para relativos um ao outro. Uma diamina primária aromática especialmente preferida desse tipo é um composto onde cada grupo hidrocarbíl ortode um grupo amino primário é um

grupo etil e a ponte alcalina é um grupo metileno. Exemplos das diaminas primárias aromáticas mais preferidas incluem 3,6-di-butil-1,2-benzenodiamina, 2,4,6-trietil-1,3-benzenodiamina, 2,4-dietil-6-metil-1,3-benzenodiamina, 4,6-dietil-2-metil-1,3-benzenodiamina, 2,4-diisopropil-6-metil-1,3-benzenodiamina, 2-metil-4,6-di-sec-butil-1,3-benzenodiamina, 2-etil-4-isopropil-6-metil-1,3-benzenodiamina, 2,3,5-tri-n-propil-1,4-benzenodiamina, 2,3-dietil-5-sec-butil-1,4-benzenodiamina, 3,4-dimetil-5,6-diheptil-1,2-benzenodiamina, 2,4,5,6-tetra-n-propil-1,3-benzenodiamina, 2,3,5,6-tetraetil-1,4-benzenodiamina, 2,2'-metilenebis(6-n-propilbenzenoamina), 2,2'-metilenebis(3,6-di-n-propilbenzenoamina), 3,3'-metilenebis(2,6-di-n-butilbenzenoamina), 4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina), 4,4'-metilenebis(2,6-diisopropilbenzenoamina), 4,4'-metilenebis(2-isopropil-6-metilbenzenoamina), 4,4'-(1,2-etanodil)bis(2,6-dietilbenzenoamina), 4,4'-(1,2-etanodil)bis(2,6-diisopropilbenzenoamina), 2,2'-metilenebis(3,4,6-tripentilbenzenoamina), 3,3'-metilenebis(2,5,6-trihexilbenzenoamina), 4,4'-metilenebis(2,3,6-trimetilbenzenoamina), 4,4'-metilenebis(2,3,4,6-tetrametilbenzenoamina), e afins. Um dos tipos mais preferidos de diaminas primárias aromáticas, particularmente preferidos são 4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina), 4,4'-metilenebis(2,6-diisopropilbenzenoamina), e a mistura de 2,4-dietil-6-metil-1,3-benzenoamina e 4,6-dietil-2-metil-1,3-benzenodiamina (DETDA). Através deste documento, quando o termo "diamina primária aromática mais preferida" é usado, isto significa que refere-se à diaminas primárias aromáticas do tipo descrito neste parágrafo. O uso de diaminas primárias aromáticas preferidas nos processos da invenção produz compostos da invenção.

E. Diaminas primárias alifáticas

25

As diaminas primárias alifáticas usadas nos processos da invenção as diaminas primárias hidrocarbônicas onde a porção hidrocarbônica de uma diamina é alifática. A porção hidrocarbônica de uma diamina alifática pode ser de cadeia cíclica, ramificada ou inteira. Preferencialmente, a diamina primária alifática tem aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono; mas

preferencialmente, a diamina primária alifática tem aproximadamente 4 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Diaminas alifáticas particularmente preferidas possuem porções hidrocarbíl de cadeia cíclica ou inteira e tem aproximadamente 4 a aproximadamente 10 átomos de carbono de aminas primárias alifáticas adequadas inclui, mas não são limitadas a, etiletilenodiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,6-diaminohexano, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, 2,4-dietil-6-metil-1,3-ciclohexanodiamina, 4,6-dietil-2-metil-1,3-ciclohexanodiamina, 1,3-ciclohexanebis(metilamina), 1,4-ciclohexanebis (metilamina), diamina isoforona, bis(p-aminociclohexil)metano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)-metano, 1,8-diamino-p-mentano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, e 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tríciclo[5.2.1.0(2,6)]decano (TCD diamina; também chamada octahidro-4,7-metanoindeno-1(2),5(6)-dimetanamina ou octahidro-4,7-metano-1H-indenometilamina). Diaminas primárias alifáticas incluem diamina isoforona, 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano e diamina TCD. Combinações particularmente preferidas nos processos da invenção são o uso de diamina isoforona com 5-nonanona, o uso de diamina isoforona com 4-heptanona, ou uso de diamina isoforona com ciclohexanona, o uso de diamina isoforona com 4-metil-2-pentanona, o uso de diamina isoforona com 3,3-dimetil-2-butanona, o uso de 1,6-diaminohexano com 3,3-dimetil-2-butanona, e o uso de diamina TCD com 3,3-dimetil-2-butanona.

F. Solventes

É normalmente preferido o uso de excesso suficientemente grande de cetona ou aldeído de forma que a cetona ou aldeído servem como um solvente nos processos da invenção; entretanto, um ou mais solventes podem estar presentes durante os processos da invenção. Para processos onde uma resina ácida de troca iônica esta presente a inclusão do solvente é geralmente considerado desnecessário. Solvente que podem ser usados nos processos onde

uma resina ácida de troca iônica inclui, mas não são limitados a, hidrocarbonos aromáticos líquidos, hidrocarbonos alifáticos líquidos, hidrocarbonos alifáticos halogenados líquidos, éteres, ésteres, álcoois, e misturas de dois ou mais solventes. Para processos nos quais um agente de hidrogenação está presente, a
5 presença de um solvente não é requerida, mais a inclusão de um solvente é recomendado e preferido. Enquanto os processos vão fazer o produto desejável na ausência de um solvente, a mistura resultante é frequentemente uma mistura muito fina, viscosa a qual é normalmente difícil para o processo continuar. Uma importante consideração na seleção do solvente é que este não interfira com o
10 funcionamento do agente de hidrogenação escolhido; por exemplo, o solvente escolhido não deve envenenar o catalisador de hidrogenação. Tipos de solventes que podem ser usados quando um agente de hidrogenação está presente inclui, mas não são limitados a, hidrocarbonos aromáticos líquidos, hidrocarbonos alifáticos líquidos, hidrocarbonos alifáticos halogenados líquidos, éteres, ésteres,
15 álcoois, e misturas de dois ou mais solventes. Quando ambos, resina ácida de troca iônica e um agente de hidrogenação estão presentes num mesmo processo, solventes que são compatíveis com ambos são selecionados.

Hidrocarbonos líquidos adequados inclui benzeno, tolueno, xilenos, mesitileno, cumeno, cimeno, pentano, hexano, isohexano, ciclohexano,
20 metilciclohexano, heptano, octano, ciclooctano, nonano, e afins. Exemplos de hidrocarbonos alifáticos halogenados líquidos que podem ser usados inclui diclorometano, triclorometano, 1,2-dicloroetano, 1-bromo-2-cloroetano, (clorometil) ciclopropano, 1-bromobutano, ciclobutil clorídrico, neopentil clorídrico, 1-bromo-5-cloropentano, bromido ciclopentil, 1,6-dibromohexano, *trans*-1,2-
25 diclorociclohexano, 1-cloroheptano, 1,8-diclorooctano, e afins. Éteres que são adequados para o uso nesta invenção incluem éter dietil, di-N-propil éter, éter diisopropil, éter di-N-butil, éter etil butil, éter ciclohexilmetil, tetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 1,3-dioxisolano, glima (o éter dimetil de etileno glicol), 2-metoxietileter (diglima), e afins. Álcoois que podem ser usados na prática desta invenção inclui

metanol, etanol, 1-propanol, ciclopropilmetanol, ciclobutanol, ciclopentanol, *cis*-2-metil ciclohexanol, e afins. Solventes preferidos quando um agente de hidrogenação esta presente inclui diclorometano, acetato etil, e tolueno.

5 **G. Agente de remoção de água**

Assim como descrito abaixo, a presença de grandes quantidades de água nos processos da invenção é usualmente não desejável sem a vontade de ser ligado por teoria, é acreditado que a presença de grandes quantidades de água provocam hidrólise de diiminas. Entretanto, é agora encontrado que a presença de água pode ser menos prejudicial que previamente acreditado nos processos da invenção ou pelo menos nos processos da invenção que empregam hidrogênio e catalisador de hidrogenação, particularmente quando podem ser formadas na reação da mistura do produto (uma fase aquosa e uma fase orgânica).

Um método para minimizar a quantidade de água na reação de mistura é para usar um agente de remoção de água. Um agente de remoção de água pode ser incluído na reação de mistura para remover a água uma vez que a água é produzida no processo. O único requerimento é que o agente de remoção de água não afeta adversamente a reação ou seus produtos. Agentes de remoção de água adequados incluem peneiras moleculares, sílica gel, cálcio clorídrico e afins. Peneiras moleculares são agentes preferidos de remoção de água na prática desta invenção.

Uma alternativa para o uso de um agente de remoção de água é a inclusão de um solvente ou excesso suficiente de cetona ou aldeído para atuar como um solvente para efetivamente diluir a água é recomendado e preferido. Quando um solvente é usado, o solvente que é capaz de azeotropar com água e dessa forma remover a água à medida que é produzido durante o processo é uma maneira preferida de operação. Solventes particularmente preferidos que removem água são hexanos e tolueno. Outra forma preferida de operação quando usando um solvente é para usar o solvente o qual separa água em uma fase separada do

qual a reação está ocorrendo; solventes preferidos para essa forma de operação incluem tolueno e diclorometano. Ambas as inclusões de um solvente ou excesso suficiente de cetona ou aldeído para atuar como solvente e o uso de um agente de remoção de água pode ser empregado para minimizar a quantidade de água. Uma
5 forma especialmente preferida de operação é o emprego de excesso suficiente de cetona ou aldeído para diluir a água.

Processos da invenção

Normalmente, quando uma diamina primária aromática é usada, os grupos hidrocarbíl no anel aromático e a colocação de grupos amino no anel (is)
10 da diimina aromática e/ou diamina secundária aromática formados nos processos da invenção correspondem aqueles grupos hidrocarbíl e a colocação de grupos amino na diamina primária aromática sendo usada no processo.

Grandes quantidades de água não usualmente desejadas durante os processos da invenção porque tal água movem o equilíbrio em direção da cetona
15 ou aldeído e a diamina primária, uma vez que a água é produzida durante a formação da diimina. Sem querer ligados em tese, nos processos da invenção nos quais a diamina secundária é preparada à partir de uma diamina primária, é acreditado que a diimina é formada com um intermediário; dessa forma, grandes quantidades de água são normalmente não desejadas em tais processos.
20 Entretanto, a presença de água, especialmente em pequenas quantidades, durante os processos da invenção não é prejudicial. Assim, o uso do solvente que é capaz de azeotropar com água e dessa forma remover a água à medida que é produzido durante o processo é uma maneira preferida de operação. Solventes particularmente preferidos que removem água são hexanos e tolueno. Outra forma
25 preferida de operação quando usando um solvente é para usar o solvente o qual separa água em uma fase separada à partir do qual a reação está ocorrendo; solventes preferidos para essa forma de operação incluem tolueno e diclorometano. A presença de um solvente na hidrogenação não é requerida, mas a inclusão de um solvente ou excesso suficiente de cetona ou aldeído para

atuar como solvente é recomendado e preferido, pro causa da sua natureza viscosa da mistura do produto, como descrito acima nas discussões dos solventes.

Nos processos de invenção, a presença de oxigênio é geralmente não prejudicial. A presença de uma atmosfera inerte compreendendo um ou mais gases inertes, assim como, por exemplo, nitrogênio, hélio, ou argônio é normalmente preferido, especialmente durante hidrogenações que não envolvem gás hidrogênio. Operação sobre uma camada de hidrogênio é preferida quando o agente de hidrogenação é hidrogênio e um catalisador de hidrogenação.

A. Processo para formar uma diamina secundária usando juntos uma resina ácida de troca iônica e um agente de hidrogenação

Diaminas Secundárias podem ser preparadas em um passo misturando junto, na mesma reação, uma cetona ou aldeído, uma diamina primária, uma resina ácida de troca iônica, e um agente de hidrogenação. Normalmente, durante essa preparação de um passo de uma diamina primária à partir de uma diamina primária, a temperatura é mantida na faixa de aproximadamente 20°C à aproximadamente 140°C; preferencialmente, temperaturas estão na faixa de aproximadamente 50°C à aproximadamente 130°C. mais preferencialmente, a temperatura está na faixa de aproximadamente 80° à aproximadamente 130°C.

Quando hidrogênio e o catalisador de hidrogenação são usados, a pressão do gás do hidrogênio está preferencialmente na faixa de aproximadamente 14 psi à aproximadamente 300 psi (9.65×10^4 à 2.07×10^6 Pa); mais preferencialmente, a pressão está na faixa de aproximadamente 50 psi a aproximadamente 150 psi (3.45×10^5 a 1.03×10^6 Pa). Tempos de reação em escala de laboratório estão na ordem de aproximadamente duas horas à aproximadamente oito horas. Na planta-piloto, tempos de reação estão na ordem de aproximadamente sete horas á aproximadamente vinte e quatro horas.

B. Processo para formar a diamina secundária usando hidrogênio e um catalisador de hidrogenação

Outra maneira de preparar diaminas secundárias em um passo é misturando junto pelo menos uma cetona ou aldeído, hidrogênio, um catalisador de hidrogênio o qual é platina sulfatada no carbono, ou a mistura destes, e pelo menos uma diamina primária. Condições de pressão e temperatura para este processo variam com a natureza da diamina primária usada no processo. Como é bem conhecido no estado da técnica, diaminas primárias alifáticas geralmente reagem mais rapidamente em comparação com diaminas primárias aromáticas, e assim condições cuidadosas podem ser usadas com diaminas alifáticas, embora algumas diaminas primárias alifáticas com substitutos próximos ao grupo amino pode necessitar de condições de mais energia. Similarmente, é conhecido que diaminas primárias aromáticas nas quais pelo menos uma posição orto de um grupo amino que tem um átomo de hidrogênio como um substituto são mais reativos que diaminas primárias aromáticas nas quais cada posição orto de um grupo amino dá origem a um grupo hidrocarbíl, e assim mais condições de energia são tipicamente necessárias para as diaminas primárias aromáticas nas quais cada posição orto de um grupo amino dá origem a um grupo hidrocarbíl. Até hoje, na prática dessa invenção, esse processo tem produzido diaminas secundárias; formação de diaminas terciárias não tem sido observada.

Quando a diamina primária é uma diamina primária aromática na qual pelo menos uma posição orto de cada grupo amino tem um átomo de hidrogênio como um substituto. O processo é conduzido à uma temperatura na faixa de aproximadamente 20°C à aproximadamente 120°C e à uma pressão na faixa de aproximadamente 14 à aproximadamente 125 pounds por inch quadrado (9.65×10^4 à 8.26×10^5 Pa). Preferencialmente, temperaturas estão na faixa de aproximadamente 20°C à aproximadamente 80°C e a pressão estão preferencialmente na faixa de aproximadamente 50 à aproximadamente 125 pounds por inch quadrado (3.45×10^5 a 8.26×10^5 Pa).

Quando a diamina primária é uma diamina primária aromática na qual cada posição orto de um grupo amino dá origem a um grupo hidrocarbíl (isto é, a

diamina primária é a mais preferida diamina primária aromática), o processo é conduzido à uma temperatura na faixa de de aproximadamente 22°C à aproximadamente 140°C e à uma pressão na faixa de 14 à aproximadamente 150 pounds por inch quadrado (9.65×10^4 a 1.03×10^6 Pa). Preferencialmente, temperaturas estão na faixa de aproximadamente 50°C à aproximadamente 130°C e a pressão estão preferencialmente na faixa de aproximadamente 50 à aproximadamente 125 pounds por inch quadrado (3.45×10^5 a 8.26×10^5 Pa). Temperaturas direcionadas à extremidade maior dessas faixas são preferíveis porque as taxas de reações são normalmente mais rápidas. Mais particularmente, quando emprega-se temperaturas na extremidade mais baixa da faixa, por exemplo, na faixa de aproximadamente 22°C à aproximadamente 50°C, o processo tende a produzir uma mistura de diamina aromática mono-substituída e diamina aromática bis-substituída. A medida que a temperatura é aumentada, por exemplo, à uma temperatura na faixa de aproximadamente 50°C à aproximadamente 130°C, maiores quantidades de diaminas aromáticas bis-substituídas são formadas. Aqui, o termo "diamina aromática mono-substituída" refere-se à uma diamina aromática a qual o frupo amino é secundário. Similarmente, o termo "diamina aromática bis-substituída" refere-se a uma diamina aromática a qual ambos grupos amino são grupos amino secundários.

Quando a diamina primária é uma diamina primária alifática, o processo é conduzido à uma temperatura na faixa de aproximadamente 20°C à aproximadamente 140°C e à uma pressão na faixa de 14 à aproximadamente 150 pounds por inch quadrado (9.65×10^4 a 1.03×10^6 Pa). Preferencialmente, temperaturas estão na faixa de aproximadamente 20°C à aproximadamente 80°C e a pressão está preferencialmente na faixa de aproximadamente 50 à aproximadamente 125 pounds por inch quadrado (3.45×10^5 a 8.26×10^5 Pa).

O método particularmente preferido para preparar uma diamina secundária é colocar a diamina primária, catalisador de hidrogenação, e solvente em um recipiente de reação, e então vedar o recipiente de reação sob pressão do

gás hidrogênio. O recipiente é então aquecido como desejado enquanto a mistura da reação é mexida. Em escala de laboratório, tempos de reação são tipicamente aproximadamente cinco horas à aproximadamente vinte horas.

Em outro método particularmente preferido para preparar a diamina secundária, (i) pelo menos uma cetona e/ou aldeído e pelo menos uma diamina primária, estes sendo alimentados separadamente e/ou em qualquer combinação (ões), e (iii) hidrogênio, são correntemente alimentados na zona de reação na qual o catalisador de hidrogenação está presente. A temperatura e pressão de hidrogênio são continuamente ou substancialmente continuamente mantidos durante todo ou substancialmente todo o tempo em que a alimentação corrente está acontecendo, de forma que a diamina secundária é formada. Este método pode ser realizado em modo de batelada, em modo semi-batelada, ou, preferencialmente, em modo contínuo. Normalmente e preferencialmente, o catalisador de hidrogenação é carregado para a zona de reação antes do início da alimentação contendo a diamina primária, a cetona ou aldeído, e hidrogênio. Enquanto é possível iniciar a alimentação da cetona ou aldeído e diamina primária antes de iniciar a alimentação do hidrogênio, é recomendado e preferido que a alimentação de hidrogênio seja iniciada ao mesmo tempo ou substancialmente ao mesmo tempo que a alimentação da cetona ou aldeído e diamina primária é iniciada, porque isto pode ser observado para minimizar a formação de impurezas. Uma vez que as alimentações correntes, proporcionalmente apropriadas são iniciadas, a formação do produto começa em alguns minutos. Em uma operação em batelada, as alimentações são tipicamente continuadas até que o reator tem sido, ou até que os reatores tenham sido, preenchidos até o nível desejado. Normalmente a este ponto, as alimentações são terminadas, e a diamina secundária a qual foi formada é separada da mistura da reação, tipicamente por destilação ou recristalização.

A zona de reação é formada no lugar que a diamina primária, cetona ou aldeído, hidrogênio, e catalisador de hidrogênio são alimentados na localização

do catalisador de hidrogenação. Preferencialmente, a diamina primária, cetona, ou aldeído, e hidrogênio são correntemente alimentados na zona de reação composto de pelo menos um reator no qual a diamina primária, cetona ou aldeído, e hidrogênio todos vem juntos pela primeira vez na presença de um catalisador de hidrogenação. A zona de reação pode ser um reator convencional, recipiente de mistura, tubo, ou afins. Exemplos de reatores adequados incluem um reator de leito empacotado e um reator de leito de gotejamento. Em operação contínua particularmente preferida, a zona de reação é um reator tubular de comprimento e volume suficientes para que a reação ocorra ali.

A temperatura e pressão de hidrogênio desejada são continuamente ou substancialmente continuamente mantidas durante todo ou substancialmente todo o tempo em que a alimentação corrente está ocorrendo, de forma que a diamina secundária é formada. A alimentação de hidrogênio é tal que uma vez que a alimentação é iniciada, a pressão de hidrogênio desejada na zona de reação é mantida continuamente ou substancialmente continuamente. A mistura da reação emergida da zona de reação pode ser submetida a estágios adiantes, tal como separação de pelo menos a porção do produto da diamina secundária da mistura reativa. A mistura da reação pode ser reciclada na zona de reação se desejado; preferencialmente, tal reciclagem ocorre após pelo menos a porção do produto ter sido removida da mistura da reação. Uma vez que a formação de diamina secundária é normalmente rápida, longos períodos de corrida são normalmente desnecessários. O catalisador de hidrogenação pode se tornar inativo após longos períodos de uso; tal catalisador inativo pode ser, e preferencialmente é, reativado e reutilizado.

Preferencialmente as alimentações correntes são alimentações contínuas. É ainda preferível que as alimentações sejam pelo menos co-alimentações, isto é, pelo menos duas alimentações são utilizadas nomeadas (i) uma mistura da diamina primária e da cetona ou aldeído, e (ii) hidrogênio. Entretanto, é altamente preferido conduzir um processo de tri-alimentação, onde

as alimentações são (i) uma diamina primária ou a mistura da diamina primária e da cetona ou aldeído, (ii) hidrogênio, e (iii) a cetona ou aldeído. É ainda parte do escopo desta invenção conduzir outros processos de multi-alimentação. É possível por exemplo, ter alimentação (ões) adicional (is) de por exemplo, cetona ou aldeído, embora tal operação ofereça nenhuma vantagem particular. Em todos os casos, as alimentações são proporcionais de forma que a cetona ou aldeído está presente em excesso relativa á amina primária na zona de reação. Mais preferivelmente, cetona ou aldeído suficiente estão presentes para atuar como um solvente para o processo. É possível e parte do escopo desta invenção alimentar um sovente tanto sozinho, ou em combinação com a amina primária e/ou a cetona ou aldeído, ou ambos. Entretanto, é preferível que a cetona ou aldeído sejam usados como solventes para o processo.

Quando operar em modo contínuo e uma vez que alimentações contínuas tem sido iniciadas, as alimentações podem ser ajustadas simplesmente regulando a operação de forma a estabelecer e manter as condições de operação desejadas para um estado de operação constante. Tal operação tipicamente pode ser conduzida sem contratempos por longos períodos de tempo antes de desligar, por exemplo, para manutenção de planta. Para minimizar interrupções adiante no processo, uma série de duas ou mais zonas de reação podem ser utilizadas de forma que quando o catalisador de hidrogenação em uma zona de reação em não mais atividade, as alimentações da diamina primária, cetona ou aldeído, e hidrogênio, podem ser trocadas para outra zona de reação a qual tem um catalisador de hidrogenação ativo. Assim, uma vez que condições de estado regular tenha sido alcançado em um processo contínuo, as alimentações separadas podem ser alimentada em proporções apropriadas em uma base contínua, e a zona de reação mantida sob condições de reação apropriadas por virtualmente períodos de tempo ilimitados. Simultaneamente, a porção da mistura da reação é usualmente e preferencialmente continuamente sendo removida da zona de reação.

O uso do termo “simultâneo” não exclui a possibilidade de interrupções inconseqüentes tomar parte durante as alimentações. Este termo não implica que as alimentações devem começar exatamente ao mesmo momento de tempo. No caso de um processo co-alimentado, as duas alimentações podem ser iniciadas com um intervalo de tempo entre tal iniciação uma vez que o intervalo é suficientemente curto para causar nenhum efeito adverso do material sobre todo o processo. Da mesma forma no caso da operação de tri-alimentação ou multi-alimentação, deve haver um ou dois intervalos de tempo entre ou através das alimentações respectivas, novamente fornecido que os intervalos de tempo são de suficiente curta duração para causar nenhum efeito adverso do material sobre todo o processo.

Uma característica importante é a alimentação simultânea das alimentações separadas referidas acima. Deve ser novamente enfatizado que o termo “simultâneo” não implica que as alimentações devem começar exatamente ao mesmo tempo ou que eles devem parar exatamente ao mesmo período de tempo. Particularmente, o termo é usado no sentido que durante substancialmente todo o período de reação, as alimentações designadas estarem sendo mantidas. Deve ser também entendido que enquanto as alimentações silmultâneas serem alimentações silmultâneas contínuas, pequenas interrupções na alimentação são aceitáveis uma vez que a duração da interrupção é suficientemente pequena para causar nenhuma interrupção na reação. Assim, como usado aqui, os termos “simultâneo” e “contínuo” devem ser entendidos para abranger os menores departamentos apenas referidos á estes. Naturalmente, aqueles habilitados na arte irão esforçar-se em utilizaras alimentações simultâneas com a menor concorrência possível. Da mesma forma, aqueles habilitados na arte irão com certeza procurar manter as alimentações contínuas com menos interrupções possíveis através das dadas circunstâncias nas quais a operação está sendo conduzida.

Esses processos, tanto realizados no modo em batelada, modo em semi-batelada, ou modo contínuo, são preferencialmente conduzidos de forma que

tais coisas como as alimentações, reação, e manutenção da temperatura específica e pressão de hidrogênio ocorram “continuamente” durante a reação. Entretanto, isto não pode ser fortemente estressado suficientemente que alguém não deve ter a impressão que interrupções inconseqüentes em uma ou mais
5 destas coisas não ocorram.

Interrupções que não afetam materialmente a condução do processo não estão excluídas do escopo desta invenção. Para segurar-se contra interpretação da palavra legalística hipertécnica, tem sido considerado prudente empregar termos como “substancialmente contínuo” na descrição da invenção.
10 Mas quaisquer que sejam os termos usados, o processo deve ser conduzido como uma pessoa habilitada na arte levaria o processo após passar, por uma leitura imparcial de todo este documento e mantendo o espírito da invenção alcançada após tal leitura.

Desenvolvimento e recuperação à partir dos processos da invenção

15 As diaminas secundárias produzidas por processos desta invenção são usualmente líquidos, e devem ser isoladas como assim descrito para a diimina, ou usada na forma não isolada. Para as diaminas secundárias, destilação é o método de separação preferido. Quando uma diamina secundária produzida é um sólido, métodos de separação sólido-líquido padrão como a centrifugação,
20 filtração, ou recristalização podem ser usadas para separar pelo menos a porção do produto da porção líquida da mistura da reação.

É geralmente mais econômico recuperar e reciclar o excesso de cetona ou aldeído, particularmente quando a cetona ou aldeído é usado em excesso suficiente para atuar como solvente para a mistura da reação. Separação
25 da cetona ou aldeído da mistura da reação pode ser realizada por destilação, com separação das porções aquosas de qualquer azeótropos encontrados, ou com decantação da camada aquosa seguida por destilação da camada de cetona ou aldeído.

Uma vez que a porção do produto da diamina secundária tenha sido removida da mistura da reação, materiais iniciais não reagidos podem ser reciclados para reagirem para formar a porção da alimentação estoque.

Produtos dos processos da invenção

Quando a diamina primária aromática mais preferida da invenção, isto é, uma diamina primária aromática a qual está tanto na forma de um anel de benzeno possuindo dois grupos amino no anel, os ditos grupos amino primários sendo meta ou para relativos um ao outro, e nos quais cada posição orto de um grupo amino primário dá origem a um grupo hidrocarbíl, ou está na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e possuindo um grupo amino primário em cada anel, e no qual cada posição orto de um grupo amino primário dá origem a um grupo hidrocarbíl é usada, uma diamina secundária aromática correspondente à uma diamina secundária aromática listada acima como um composto desta invenção é produzida.

A. Diaminas secundárias aromáticas

Diiminas aromáticas que não são compostos da presente invenção que podem ser produzidas por processos da invenção incluem, mas não são limitados à, N,N'-diisopropil-1,2-benzenodiamina, N,N'-di-sec-butil-1,3-benzenodiamina, N,N'-di(2-butenil)-1,4-benzenodiamina, N,N'-díciclopentil-(4-etil-1,2-benzenodiamina), N,N'-di-sec-butil-(4-tert-butil-1,3-benzenodiamina), N,N'-di(1-ciclopropiletil)-2-pentil-1,4-benzenodiamina, N,N'-di(4-hexil)-(4-metil-5-heptil-1,3-benzenodiamina), N,N'-díciclopentil-4,6-di-n-propil-1,3-benzenodiamina, N,N'-di-sec-butil-(2,3-dietil-1,4-benzenodiamina), N,N'-di(1-penteno-3-il)-4,5,6-trihexil-1,3-benzenodiamina, N,N'-di(3-hexil)-2,2'-metilenebis(benzenoamina), N,N'-di(2-ciclopentenil)-2,3'-metilenebis(benzenoamina), N,N'-(diisopropil-2,4'-metileno)bis(benzenoamina), N,N'-di-sec-butil-3,3'-metilenebis(benzenoamina), N,N'-di(3-metil-2-ciclohexenil)-3,4'-metilenebis(benzenoamina), N,N'-di(3,3-dimetil-2-butil)-4,4'-metilenebis(benzenoamina), N,N'-di(10-undecanil)-4,4'-(1,2-etanodiil)bisbenzenoamina, N,N'-di(foril)-3,4'-(1,3-propanodiil)bis(benzenoamina), N,N'-di(2,4-dimetil-3-pentil)-2,2'-metilenebis(5-tert-

butilbenzenoamina), N,N'-di(2,5-dimetilciclopentil)-3,3'-metilenebis(2-metilbenzenoamina), N,N'-di(isoforil)-3,3'-metilenebis(5-pentilbenzenoamina), N,N'-di(2-hexil)-3,3'-metilenebis(6-isopropilbenzenoamina), N,N'-diciclohexil-4,4'-metilenebis(3-sec-butilbenzenoamina), N,N'-di(1-ciclopentiletil)-4,4'-(1,2-
 5 etanodil)bis(2-metilbenzenoamina), N,N'-diisopropil-3,3'-metilenebis(2,4-dipentilbenzenoamina), N,N'-di-sec-butil-3,3'-metilenebis(5,6-diisopropilbenzenoamina), e N,N'-di(mentil)-4,4'-metilenebis(2,3-di-sec-butilbenzenoamina).

B. Diaminas secundárias alifáticas

10 Diaminas secundárias alifáticas que não são compostos da presente invenção que podem ser produzidas por processos da invenção incluem, mas não são limitados à, N,N'-diisopropiletenodiamina, N,N'-di-sec-butil-1,2-diaminopropano, N,N'-di(2-butenil)-1,3-diaminopropano, N,N'-di(1-ciclopropiletil)-1,5-diaminopentano, N,N'-di(3,3-dimetil-2-butil)-1,5-diamino-2-metilpentano, N,N'-
 15 di-sec-butil-1,6-diaminohexano, N,N'-di(3-pentil)-2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, N,N'-di(4-hexil)-1,2-diaminociclohexano, N,N'-diciclohexil-1,3-diaminociclohexano, N,N'-di(1-ciclobutiletil)-1,4-diaminociclohexano, N,N'-di(2,4-dimetil-3-pentil)-1,3-ciclohexanobis(metilamina), N,N'-di(1-penteno-3-il)-1,4-ciclohexanobis(metilamina), N,N'-diisopropil-1,7-diaminoheptano, N,N'-di-sec-butil-
 20 1,8-diaminooctano, N,N'-di(2-pentil)-1,10-diaminodecano, N,N'-di(3-hexil)-1,12-diaminododecano, N,N'-di(3-metil-2-ciclohexenil)-1,2-diaminopropano, N,N'-di(2,5-dimetilciclopentil)-1,4-diaminobutano, N,N'-di(isoforil)-1,5-diaminopentano, N,N'-di(nientil)-2,5-diinetil-2,5-hexanodianiina, N,N'-di(undecil)-1,2-diaminociclohexano, N,N'-di-2-(4-metilpentil)-isoforonodiamina, e N,N'-di(5-nonil)-isoforonodiamina.

25 Formulações da invenção

Quando as diaminas secundárias aromáticas as quais são compostos da invenção como extensores de cadeia na preparação de polímeros de poliuretano, poliuréia, ou poliuretano-uréia, estes são usados no lugar dos

extensores de cadeia que tenha previamente sido usado em tais processos, ou estes são usados em conjunto com um ou mais extensores de cadeia, por exemplo, diaminas primárias aromáticas como as acima mencionadas; as poliaminas aromáticas da US3,428,610, US4,218,543, US4,595,742, e 5 US4,631,298; polihidroxicarbonos contendo 2-6 carbonos e grupos 2,3 hidroxil, tais como etileno glicol, o 1,2- e 1,3-propileno glicol, 1,4-, 1,2-, e 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, glicerol, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol; e misturas de qualquer dois ou mais dos antecedentes. Assim, o extensor de cadeia ou mistura dos extensores de cadeia é reagido com um 10 poliisocianeto orgânico e um composto orgânico contendo hidrogênio ativo ou com um prepolímero deste apresentando um conteúdo livre de -NCO de pelo menos aproximadamente 0.1% de peso para formar o polímero desejado. Se as diaminas secundárias aromáticas da invenção são usadas no lugar ou então em conjunto com outros extensores de cadeia depende em parte das propriedades físicas 15 desejadas do produto final. Exemplos de isocianetos e compostos orgânicos contendo hidrogênio ativos que podem ser usados são ensinados em, por exemplo, US4,595,742.

Quando as diaminas secundárias aromáticas que são compostos dessa invenção são para serem usados com agentes de cura para resinas epóxi, 20 estes são usados no lugar de agentes de cura que tem sido previamente usados para endurecer tais resinas, ou são usados em conjunto com um ou mais agentes de cura conhecidos, por exemplo, poliaminas aromáticas e/ou polihidroxicarbonos. Se as diaminas secundárias aromáticas da invenção são usadas no lugar ou então em conjunto com outros agentes de cura depende em parte nas 25 propriedades físicas desejadas do produto final. A resina epóxi pode ser qualquer resina epóxi, isto é, pode ser saturada ou insaturada, alifática, cicloalifática, aromática, ou heterocíclica. Exemplos de tais resinas são ensinados em *Lee et al, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill (New York), 1967.*

Formulações da invenção são feitas à partir de pelo menos um poliol e/ou pelo menos polieteteramina (algumas vezes referidas como um poliol amina-terminado), pelo menos um isocianeto, e pelo menos uma diamina secundária aromática a qual é um composto desta invenção; isto significa, uma diamina secundária aromática na qual cada grupo hidrocarbíl amino tem pelo menos dois átomos de carbono, onde cada posição orto de um grupo amino secundário dá origem à um grupo hidrocarbíl, e a dita diamina secundária aromática está tanto na forma de um anel de benzeno possuindo dois grupos amino secundários no anel, os ditos grupos aminos secundários são meta e para relativos um ao outro ou está na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e possuindo um grupo amino secundário em cada anel. Como é bem conhecido na arte, outros componentes podem também ser incluídos nas formulações, assim como um ou mais retardadores de chama, estabilizadores termais, e/ou surfactantes.

Nos métodos da invenção, um poliuretano, poliuréia, ou poliuréia-uretano é feito mexendo junto pelo menos um poliol e/ou pelo menos uma polieteteramina, pelo menos um isocianeto, e pelo menos uma diamina secundária aromática na qual cada grupo hidrocarbíl amino tem pelo menos dois átomos de carbono, onde cada posição orto de um grupo amino secundário dá origem à um grupo hidrocarbíl, e a dita diamina secundária aromática está tanto na forma de um anel de benzeno possuindo dois grupos amino secundários no anel, os ditos grupos aminos secundários são meta e para relativos um ao outro ou está na forma de dois anéis de benzeno conectados por uma ponte alcalina e possuindo um grupo amino secundário em cada anel. Normalmente, o poliol ou polieteteramina, diamina secundária aromática, e quando usados, ingredientes opcionais, são mexidos juntos para formar uma primeira mistura, seguido por mexer essa primeira mistura com o isocianeto para formar uma segunda mistura. Essa segunda mistura é permitida para endurecer.

Os exemplos seguintes são apresentados para propósitos de ilustração, e não é pretendido para impor limitações ao escopo dessa invenção.

Nos exemplos abaixo, o Pt(S)/C (Engelhard Corporation) está na forma de pó ao menos que especificado de outra maneira.

EXEMPLO 1

4,4'-Metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) (4.0g), Pt(S)/C (0.2 g),
5 copolímero divinilbenzeno/estireno sulfonatado (0.2 g; forma ion H, vendido como Amberlyst-15 por Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA), e metil etil cetona (50 g) foram colocadas em uma autoclave de metal de 100mL à 22°C. A autoclave fechada foi limpa 3 vezes com 125 psig (9.63×10^5 Pa) de H₂ à 22°C para remover traços de ar. A mistura restiva foi então aquecida à 95°C sobre 125 psig (9.63×10^5
10 Pa) de H₂ por 3 horas (até que nenhuma percepção mais de H₂ foi observada). O produto da mistura foi resfriado à 22°C e desgaseificado. Uma amostra de produto diluído foi analisado por cromatografia gasosa (GC; 180°C por 5 minutos à taxa de 10°C por minuto, temperatura final, 270°C). Os dados de GC (método de normalização) demonstrou 100% conversão de 4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) e um rendimento de 94% de N,N'-di-sec-butil-4,4'-
15 metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina). Análise por NMR (com padrão interno) de uma amostra de produto puro demonstrou pureza de 94.75%.

EXEMPLO 2

Dietil(metil)-1,3-benzenodiamina, como uma mistura de seus 2,4-dietil-6-metil- e 4,6-dietil-2-metil-isômeros (10.0 g; Ethacure 100, Albemarle Corporation), Pt(S)/C (0.5 g), Amberlyst-15 (0.5 g), e metil etil cetona (50 g) foram colocadas em uma autoclave de metal de 100mL à 22°C. A autoclave fechada foi limpa 3 vezes com 125 psig (9.63×10^5 Pa) de H₂ à 22°C para remover traços de ar. A mistura restiva foi então aquecida à 120°C sobre 125 psig (9.63×10^5 Pa) de H₂
25 por 5.5 horas (até que nenhuma percepção mais de H₂ foi observada). O produto da mistura foi resfriado à 22°C e desgaseificado. Uma amostra de produto diluído foi analisado por GC (100°C por 5 minutos à taxa de 10°C por minuto, temperatura final, 270°C). Os dados de GC (método de normalização) demonstrou 100%

conversão de dietil(metil)-1,3-benzenodiamina e um rendimento de 94% de N,N'-di-sec-butil-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina].

EXEMPLO 3

4,4'-Metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) (3 g), Pt(S)/C (0.3 g),
5 Amberlyst-15 (0.3 g), metil etil cetona (25 g), e tetrahidrofurano (THF; 25 g)) foram colocadas em uma autoclave de metal de 100mL à 22°C. A autoclave fechada foi limpa 3 vezes com 90 psig (7.22×10^5 Pa) de H₂ à 22°C para remover traços de ar. A mistura restiva foi então aquecida à 100-120°C sobre 125 psig (9.63×10^5 Pa) de H₂ por 5.5 horas (até que nenhuma percepção mais de H₂ foi
10 observada). O produto da mistura foi resfriado à 22°C e desgaseificado. Uma amostra de produto diluído foi analisado por GC (180°C por 5 minutos à taxa de 10°C por minuto, temperatura final, 270°C). Os dados de GC (método de normalização) demonstrou 100% conversão de 4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina), e um rendimento de 86% de N,N'-di-sec-butil-4,4'-
15 metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina).

EXEMPLO 4

Dietil(metil)-1,3-ciclohexanodiamina, como uma mistura de seus 2,4-dietil-6-metil- e 4,6-dietil-2-metil- isômeros foram feitos por hidrogenação de seus dietil(metil)-1,3-benzenodiamina, como uma mistura de seus 2,4-dietil-6-metil- e
20 4,6-dietil-2-metil- isômeros (®Ethacure 100) de acordo com procedimentos conhecidos; ver por exemplo US4,161,492.

Dietil (metil)-1,3-ciclohexanodiamina, como uma mistura de seus 2,4-dietil-6-metil- e 4,6-dietil-2-metil- isômeros (3.0 g), Pt(S)/C (0.4 g), Amberlyst-15 (0.4 g), e metil etil cetona (45 g) foram colocadas em uma autoclave de metal de
25 100mL à 22°C. A autoclave fechada foi limpa 3 vezes com 125 psig (9.63×10^5 Pa) de H₂ à 22°C para remover traços de ar. A mistura restiva foi então aquecida à 130°C sobre 125 psig (9.63×10^5 Pa) de H₂ por 6 horas (até que nenhuma percepção mais de H₂ foi observada). O produto da mistura foi resfriado à 22°C e desgaseificado. Uma amostra de produto diluído foi analisado por GC (100°C por 5
30 minutos à taxa de 10°C por minuto, temperatura final, 270°C). Os dados de GC

(método de normalização) demonstrou 100% conversão de dietil(metil)-1,3-ciclohexanodiamina, e um rendimento de 95-97% de N,N'-di-sec-butil-[dietil(metil)-1,3-ciclohexanodiamina].

EXEMPLO 5

5 Dietil(metil)-1,3-ciclohexanodiamina, como uma mistura de seus 2,4-dietil-6-metil- e 4,6-dietil-2-metil- isômeros foram feitos como descrito no Exemplo 4. Dietil(metil)-1,3-ciclohexanodiamina, como uma mistura de seus 2,4-dietil-6-metil- e 4,6-dietil-2-metil- isômeros (10 g), Pt(S)/C (0.5 g), Amberlyst-15 (0.5 g), e acetona (50 g) foram colocadas em uma autoclave de metal de 100mL à 22°C. A
10 autoclave fechada foi limpa 3 vezes com 125 psig (9.63×10^5 Pa) de H₂ à 22°C para remover traços de ar. A mistura restiva foi então aquecida à 110-130°C sobre 125 psig (9.63×10^5 Pa) de H₂ por 8 horas (até que nenhuma percepção mais de H₂ foi observada). O produto da mistura foi resfriado à 22°C e desgaseificado. Uma amostra de produto diluído foi analisado por GC (100°C por 5 minutos à taxa
15 de 10°C por minuto, temperatura final, 270°C). Os dados de GC (método de normalização) demonstrou 100% conversão de dietil(metil)-1,3-ciclohexanodiamina, e um rendimento de 95-97% de N,N'-diisopropil -[dietil(metil)-1,3-ciclohexanodiamina].

EXEMPLO 6

20 Um frasco de três bocas de dois litros foi equipado com uma manta aquecida, um termopar, vidro de parada, e um condensador. 4,4'-Metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) (200 g, 0.644 mol) e acetona (200 mL, 158 g, 2.72 mol) foram adicionados ao frasco. Após o 4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) serem deissolvidos em acetona, peneira molecular (200 g) e Amberlyst-15 (20 g) foram
25 adicionados ao frasco. Peneiras moleculares foram usadas para remover a água à medida que é formada na reação. A mistura foi aquecida para o refluxo. Amostras foram retiradas periodicamente e analisadas por CG. Após 24 horas, 18% da diamina inicial remanesceu. A mistura da reação foi filtrada, e retornada ao frasco de reação. Peneiras moleculares recentes (200 g) e Amberlyst-15 recentes (20 g)
30 foram adicionados para a mistura filtrada no frasco de reação. Mais acetona (170

mL) foi também adicionada à mistura de reação. Análise por GC dessa mistura demonstrou 94.4% de área de N,N'-diisopropilidina-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina), 3.7% de área de N-isopropilidina-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina), e 0.2% de área de 4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina).

5 N,N'-diisopropilidina-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) (2.6 g) e Pt(S)/C (0.35 g) foram adicionados à mistura de etanol (20 g) e etil acetato (20 g) em uma autoclave. A autoclave fechada foi limpa 3 vezes com 125 psig (9.63×10^5 Pa) de H₂ à 22°C para remover traços de ar. A mistura foi mantida à 22°C e 0-125 psi (0 à 8.62×10^5 Pa) de H₂ por 1.2 horas, formando o
10 correspondente N,N'-diisopropil-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) em 70% de rendimento, com 25% da diimina sobrehidrogenada. Conversão da diimina foi 95%.

EXEMPLO 7

Dietil(metil)-1,3-benzenodiamina (Ethacure® 100; 30 g, 0.17 mol),
15 acetona (150 mL, 117 g, 2.0 mol), Amberlyst-15 (2 g), e peneiras moleculares (64.1 g) foram adicionadas à um garrafa de uma medida . Ocasionalmente, o frasco foi girado e a mistura analisada por GC. Após 19 dias, análise por GC demonstrou 88.5% de área de N,N'-diisopropilidina-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina] (incluindo ambos isômeros) e 10. 1 % de área de N-
20 isopropilidina-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina] (incluindo os três isômeros).

N,N'-diisopropilidina-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina] (3.17 g) e Pt(S)/C (0.3 g) foram adicionadas à mistura de etanol (20 g) e etil acetato (20 g) em uma autoclave. A autoclave fechada foi limpa 3 vezes com 125 psig (9.63×10^5 Pa) de H₂ à 22°C para remover traços de ar. A mistura foi mantida à 22°C e 0-125
25 psi (0 à 8.62×10^5 Pa) de H₂ por 1.2 horas, formando o correspondente N,N'-diisopropil-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina] em 94% de rendimento. Seis por cento da com 25% da diimina foi sobrehidrogenada; conversão da diimina foi 100%.

EXEMPLO 8

Um frasco de três bocas cilíndrico de dois litros foi equipado com um misturador magnético, uma manta de aquecimento, um termopar, e um vidro de parada e sifão Dean Stark encaixado com um condensador. 4,4'-Metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) (310.5 g, 1.00 mol) e metil etil cetona (450 mL, 350 g, 4.85 mol) foram adicionados ao frasco. Essa mistura foi misturada à 40°C para dissolver o 4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina). Hexanos (300 mL) e Amberlyst-15 (15.54 g) foram adicionados ao frasco. A mistura foi aquecida para o refluxo, e a água foi removida como um azeótropo no sifão Dean Stark. Amostras foram retiradas periodicamente e analisadas por cromatografia gasosa (CG). N,N'-di-sec-butilidina-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) foi formado em um rendimento de 94.7%. Resultados de GC estão resumidos na Tabela 1; unidades para diamina, monoimina, e diimina são porcentagem de área de CG.

N,N'-di-sec-butilidina-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) (22.53 g) e Pt(S)/C (2.65 g) foram adicionadas à acetona (34.0 g) em uma autoclave. A autoclave fechada foi limpa três vezes com 125 psig de H₂ (9.63x10⁵ Pa) a 22°C. A mistura foi mantida à 21°C e 125 psi (8.62x10⁵ Pa) de H₂ por 6.5 horas, formando o correspondente N,N'-di-sec-butil-4,4'-metilenebis(2,6-dietilbenzenoamina) quantitativamente.

Tabela 1

Tempo de refluxo	água coletada	diamina	monoimina	diimina
0 hr	0 g	95,8	4,0	0
3 hr	9,0 g	64,6	31,6	3,6
19 hr	33,0 g	4,5	33,1	62,1
22 hr	36,0 g	2,0	24,9	72,9
26 hr	39,6 g	1,1	16,8	81,8
26 hr	39,7 g	0,7	14,8	84,3
29 hr	41,1 g	0,3	9,6	89,9
49 hr	42,3 g	0,5	4,4	94,7

EXEMPLO 9

Um frasco cilíndrico de duas bocas de dois litros foi equipado com misturador magnético, uma manta aquecida, um termopar acoplado a um termorelógio, e um condensador encaixado com nitrogênio. 3,5-Dietil(metil)-1,3-benzenodiamina (@ Ethacure 100; 100 g, 0.562 mol) e metil etil cetona (200 g,

2.77 mol) foram adicionados ao frasco. Amberlyst-15 (20 g) e peneiras moleculares (200 g) foram adicionados ao frasco. A mistura foi aquecida para o refluxo; a temperatura do pot era de 85°C. Amostras foram retiradas periodicamente e analisadas por CG. A Tabela 2 resume a área do CG (%) convertida sobre o tempo. Após 6 horas, 50 g adicionais de peneiras moleculares foram adicionadas. O produto da mistura da reação foi filtrado através de um funil de vidro para remover Amberlyst-15 e as peneiras moleculares. Metil etil cetona foi removido via destilação para dar 138 g de N,N'-di-sec-butilidina-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina] .

N,N'-di-sec-butilidina-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina] (28 g) e Pt(S)/C (2.8 g) foram adicionadas à acetona (30 g) em uma autoclave. A autoclave fechada foi limpa três vezes com 125 psig (9.63×10^5 Pa) de H₂ à 22°C. A mistura foi mantida à 21°C e 125 psi (8.62×10^5 Pa) de H₂ por 12 horas, formando correspondente N,N'-di-sec-butil-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina] quantitativamente.

Tabela 2

Isômero	Diamina		Monoimina			Diimina	
	2,4-	2,6-	2,4-	2,4-	2,6-	2,4-	2,6-
Tempo de refluxo (h)							
0,25	48,8	6,4	10,3	14,7	12,3	2,4	2,3
3	3,6	0,2	14,1	27,7	4,9	31,1	15,9
6	0,3	--	6,0	15,4	1,4	56,2	18,9
7	0,3	--	4,5	11,5	1,2	62,0	18,8
12	0,2	--	3,9	6,8	1,5	67,5	18,1
28	--	--	2,7	2,6	1,1	72,7	18,2
Produto final	--	--	2,4	2,3	0,9	72,9	18,2

EXEMPLO 10

A primeira corrida (corrida 1) foi realizada em um reator Parr de 2 litros, e corridas 2-5 foram feitas em um reator de metal de 10 galões (Autoclave Engineers, Erie, PA). Dietil(metil)-1,3-benzenodiamina, como uma mistura de seus

2,4-dietil-6-metil- e 4,6-dietil-2-metil-isômeros (@Ethacure 100, Albemarle Corporation) foram colocados no reator, seguidos de metil etil cetona (MEK), seguido de Pt(S)/C, e depois Amberlyst-15. Quantidades de reagentes usados em cada corrida estão listados na Tabela 3. O reator foi fechado e limpo três vezes com H₂ e depois o reator foi pressurizado com H₂ em aproximadamente 75 à 130 psig (6.18×10^5 à 9.98×10^5 Pa). Os conteúdos do reator foram misturados de 115 à 130°C por 9 à 24 horas de 75 à 135 psig (6.18×10^5 to 1.03×10^6 Pa). Taxas de pressão e temperatura específicas estão listadas na Tabela 3. A massa reativa no reator foi resfriada, e o reator foi ventilado e limpo com nitrogênio 3 vezes. As massas reativas do reator de 10 galões foram pressurizadas através de um par de 10-inch (25.4 cm) 0.5-micron filtros de cartuchos em parelo remover o Pt(S)/C e Amberlyst-15. Devido à altas concentrações de massas reativas das corridas 2 e 3, MEK adicional foi adicionado antes de pressurizar a massa reativa através de filtros de cartucho para reduzir o tempo requerido para a filtração (remoção dos catalisadores). Resultados foram resumidos na Tabela 3. Conversão, rendimento, e quantidades parcialmente reagidas reportadas na tabela 3 foram determinados por CG (100°C por 5 minutos à uma taxa de 10°C por minuto; temperatura final, 270°C).

As massas reativas das corridas 2, 3, 4 e 5 e 1000g da massa reativa final da corrida 1 foram combinadas em um reator de 100 litros como espaço permite. Cada massa reativa foi filtrada com um filtro de cartucho de 10-inch, 0.5-micron em um reator de 100 litros. O volume do MEK foi removido à pressão atmosférica. O produto combinado foi destilado à menos que 1 torr (133 Pa) de 134 à 141°C para dar 2.189 g de corte , 30.0 kg de um corte principal, e 2370 g de destilados escuros no fundo de caldeira. Por área% de CG, pareceu que a maioria de destilados no fundo da caldeira eram os produtos, N,N'-di-sec-butil-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina]. Os botões do recipiente de destilação foram acionados duas vezes usando um filme de evaporação para dar 2.254 kg de produto o qual foi adicionado a 30.0kg do corte principal.

O corte de frente foi levado novamente a passar pelo evaporador de filme duas vezes; o primeiro passo foi remover as bolhas de impurezas baixas e o segundo passo foi obter um produto adicional (1408 g). Este produto adicional foi combinado com 30 kg e 2.254 kg de produto para dar 33.6 kg de produto final como um líquido amarelo (94% de rendimento, não correto para a pureza). A composição deste material foi de 78.85 area % de N,N'-di-sec-butil-[2,4-dietil-6-metil-1,3- benzenodiamina] e 16.67 area % de N,N'-di-sec-butil-[4,6-dietil-2-metil-1,3- benzenodiamina].

Tabela 3

Composto	corrida 1	corrida 2	corrida 3	corrida 4	corrida 5
Ethacure® 100	252 g	4756 g	5064 g	3980 g	4020 g
MEK	1,0 kg	14,01 kg	15,09 kg	16,57 kg	16,5 kg
Pt(S)/C	12,5 g	254 g	256 g	200 g	204 g
Amberlyst-15	12,5 g	254 g	250 g	200 g	200 g
MEK adicionado após reação		5,0 kg	5,0 kg	nada	nada
Pressão H ₂	76-125 psig (6,25x10 ⁵ -9,63x10 ⁵)Pa	120-127 psig (9,29x10 ⁵ -9,77x10 ⁵)Pa	120-132 psig (9,29x10 ⁵ -1,01x10 ⁶)Pa	119-120 psig (9,22x10 ⁵ -9,29x10 ⁵)Pa	120-193 psig (9,29x10 ⁵ -1,43x10 ⁶)Pa
Temperatura	121-132°C	126-133°C	118-130°C	115-117°C	125-127°C
Tempo de agitação	24 h	22 h	19 h	19 h	9 h
Conversão	100%	100%	100%	100%	100%
Rendimento	96,5%	94%	96,0%	95,9%	95,5%
Parcialment e reagido*	3,5%	3,3%	1,7%	1,8%	1,7%

* As espécies parcialmente reagidas encontradas na CG foram identificadas como diiminas (não hidrogenadas) ou um composto com um grupo amino secundário e um grupo imino (parcialmente hidrogenado).

EXEMPLO 11

10 Isoforona diamina (10 g), 5-nonanona (20 g), Amberlyst-15 (0.3 g), e Pt(S)/C (0.7 g) foram colocados à uma autoclave de metal de 100mL à 22°C. A autoclave foi limpa 3 vezes com 111 psig (8.67x 10⁵ Pa) de H₂ à 22°C. A mistura

da reação foi então aquecida e misturada à 116-121⁰C sobre 111 psig de H₂ por 10 horas. CG indicou hidrogenação incompleta, então Amberlyst-15 (0.3 g) e Pt(S)/C (0.5 g) adicionais foram adicionados à autoclave. A mistura da reação foi misturada à 110-130⁰C sobre 93 psig (7.43x10⁵ Pa) de H₂ por 24 horas. CG
 5 indicou 100% de conversão de materiais iniciais, e um rendimento de 93.6% do produto, N,N'-di-(5-nonil)-isoforonadiamina.

EXEMPLO 12

Dietil(metil)-1,3-benzenodiamina, como uma mistura de seus 2,4-dietil-6-metil- e 4,6-dietil-2-metil-isômeros (5 g; ©Ethacure 100, Albemarle Corporation), Pt(S)/C (0.5 g), água (1 g) e metil etil cetona (50 g) foram colocados
 10 em uma autoclave de metal à 22⁰C. A autoclave foi limpa três vezes com 125 psig (9.63x10⁵ Pa) de H₂ à 22⁰C. A mistura da reação foi então aquecida à 130⁰C sobre 125 psig (9.63x10⁵ Pa) de H₂. Após 30-45 minutos, a presença de H₂ foi observada. A mistura da reação foi misturada à 130⁰C por 8 horas (até que
 15 nenhuma presença de H₂ foi ainda observada). O produto da mistura foi resfriado à 22⁰C e desgaseificado. Uma amostra do produto diluído foi analisado por CG (100⁰C por 5 minutos à taxa de 10⁰C por minuto; temperatura final, 270⁰C). Os dados de CG (método de normalização) demonstrou 100% de conversão de dietil(metil)-1,3-benzenodiamina, e um rendimento de 88.8% de N,N'- di-sec-butil-
 20 [dietil (metil)-1,3-benzenodiamina] .

EXEMPLO 13

4,4'-Metilenobis(benzenoamina) (1.98g, 10mmol), acetone (10.0g, 172 mmol), Pt (S)/C (0.2g), e tolueno (50.0 g) foram colocados no reator. O reator foi limpo 3 vezes com 110 psig (8.60x10⁵ Pa) de H₂ à 22⁰C. A mistura de reação
 25 foi então misturada à 60⁰C sobre 110 psig de H₂ por duas horas. CG (condições: 180⁰C/5 minutos/ 10⁰C-minutos taxa/270⁰C/RT=9.37 minutos) demonstrou 100% conversão de 4,4'-metilenobis(benzenoamina), e rendimento de 97% de N,N'-diisopropil-4,4'-metilenobis(benzenoamina). A estrutura do produto foi confirmada por CG-MS. Nenhuma diamina terciária foi detectada tanto por CG ou CG-MS.

EXEMPLO 14

4,4'-Metilenobis(benzenoamina) (8.0 g, 40 mmol), acetona (10.0g, 172 mmol), Pt(S)/C (0.5 g), e tolueno (50.0g) foram colocados no reator. O reator foi limpo 3 vezes com 110 psig (8.6×10^5 Pa) de H_2 a 22°C. A mistura de reação
 5 foi misturada a 22°C sobre 110 psig de H_2 overnight. CG (condições: 180°C/5 minutos/10°C-minutos taxa/270°C/RT=9.37 minutos) demonstrou 100% conversão de 4,4'-metilenobis(benzenoamina), e rendimento de 98% de N,N'-diisopropil-4,4'-metilenobis(benzenoamina). A estrutura do produto foi confirmada por CG-MS. Nenhuma diamina terciária foi detectada por CG ou CG-MS.

EXEMPLO 15

4,4'-Metilenobis(2,6-dimetilbenzenoamina) (1.25 g), metal etil cetona (15 g), Pt(S)/C (0.10 g), e tolueno (40.0 g) foi colocado no reator. O reator foi limpo 3 vezes com 110 psig (8.6×10^5 Pa) de H_2 a 22°C. A mistura de reação foi
 15 misturada a 22°C sobre 110 psig de H_2 por 4.5 horas. CG (condições: 100°C/5 minutos/10°C- minuto/270°C) mostrou 35% conversão de 4,4'-metilenobis(2,6-dimetilbenzenoarnina). A mistura de reação foi misturada por 4 horas a 60°C, após o qual CG mostrou 79.5% de conversão de 4,4'-metilenobis(2,6-dimetilbenzenoamina). A mistura de reação foi misturada por 11 horas a 130°C, após o qual CG mostrou 100% de conversão de 4,4'- metilenobis(2,6-
 20 dimetilbenzenoamina), e rendimento de 96% de N,N'-di-sec-butil-4,4'-metilenobis(2,6-dimetilbenzenoamina); os 4% remanescentes foram determinados como sendo N-sec-butil-4,4'-metilenobis(2,6-dimetilbenzenoamina). O produto observado era uma água de cor branca, e sua estrutura foi confirmada por CG-MS.

EXEMPLO 16

25 4,4'-Metilenobis(benzenoamina) (MDA; 1.20 g), Pt(S)/C (1.20 g), e 2-butanona (metil etil cetona, MEK; 50.0 g) foi colocado numa autoclave. A autoclave foi limpa três vezes com H_2 a 22°C e a mistura aquecida a 120°C sobre 14 psig (1.98×10^5 Pa) H_2 sem agitação. A 120°C, com agitação, a autoclave foi pressurizada a 85

psig (6.87×10^5 Pa) com H_2 por um período de 12 minutos. A mistura de reação foi esfriada até 22°C. A análise de CG mostrou 100% de conversão de MDA, e um rendimento de 96% de N,N'-di(2-butil)-4,4'-metilenobis(benzenoamina).

EXEMPLO 17

5 Isoforona diamina (12.Og), 4-metil-2-pentanona (metil isobutil cetona, 50.0 g), Pt(S)/C (0.5 g, 4.25 peso (%) relativo a isoforona diamina), e tolueno foram colocados em uma autoclave de 100mL, que foi limpa 3 vezes com 110 psig (8.60×10^5 Pa) de H_2 a 22°C. A mistura de reação foi agitada ate 120°C sobre 110 psig de H_2 por 8 horas. CG indicou 100% de conversão de isoforona diamina, e um
10 rendimento de 95% de N,N'-di-(4-metil-2-pentil)-isoforona diamina. O tempo de gel de N,N'-di-(4-metil-2-pentil)-isoforonadiamina, em uma formulação de Poliuréia similar a aquelas dos Exemplos 29-32 (veja abaixo), foi de 22 segundos.

EXEMPLO 18

Isoforona diamina (9.Og), 4-metil-2-pentanona (50.0 g), e Pt(S)/C
15 (0.09 g, 1% peso relativa a isoforona diamina), foram colocados em uma autoclave de 100mL, que foi limpa 3 vezes com 111 psig (8.67×10^5 Pa) de H_2 a 22°C. A mistuta de reação foi aquecida até 135°C e agitada até 135°C sobre 111 psig de H_2 por 7 horas. CG indicou 100% de conversão da isoforona diamina, e um rendimento de 98% de N,N'-di-(4-metil-2-pentil)-isoforona diamina. CG (condições:
20 70°/5 minutos/10°C-minutos razão/270°C/RT= 16.3-16.9 minutos/5 isomeros) indicou 100% de conversão dos materiais iniciais, e um rendimento de pelo menos 98% de N,N'-di-(4-metil-2-pentil)-isoforonadiamina.

EXEMPLO 19

Isoforona diamina, 4-metil-2-pentanona, e Pt(S)/C (10% peso relativo
25 a isoforona diamina), foram colocados em uma autoclave de 100mL, que foi limpa 3 vezes com 111 psig (8.67×10^5 Pa) de H_2 a 22°C. A mistura de reação foi aquecida até 136°C e agitada a 135°C sobre 111 psig de H_2 por 1 hora. CC indicou

100% de conversão dos materiais iniciais, e um rendimento quantitativo próximo, de N,N'-di-(4-metil-2-pentil)-isoforonadamina.

EXEMPLO 20

Isoforonadamina (1.0 g), Pt(S)/C (1.0 g), e 4-metil-2-pentanona (metil isobutil cetona, MIBK; 50 g) foram colocados em uma autoclave de 100mL. A autoclave foi limpa com H₂ (14 psig; 1.98x10⁵ Pa) a 22°C e a mistura aquecida até 135°C por cerca de 30 minutos. Quando a mistura atingiu 135°C, a autoclave foi pressurizada até 111 psig (8.67x10⁵ Pa) com H₂. A mistura de reação foi mantida a 135-140°C sobre 111 psig H₂ por 3.5 minutos. A reação foi parada por um com água gelada. A análise de CG (70°C/ 5 minutos/ 10°C por minuto taxa aquecimento) mostrou 100% de conversão de isoforonadamina, um traço da amina primária, traços de Quetimina intermediarios, e 96% de rendimento de N,N'-di-[2-(4-metilpentil)]-isoforonadamina. Nenhuma amina terciária foi observada pela CG.

EXEMPLO 21

O procedimento do Exemplo 20 foi repetido, exceto que 5.0 g isoforonadamina, 5.0 g Pt(S)/C, e 50g MIBK foram usados, e o tempo de reação depois de atingir 135°C foi 24 minutos. A analise de CG mostrou 100% de conversão de isoforonadamina, alguma amina primária, alguma quetimina, 95% de rendimento de N,N'-di-[2-(4-metilpentil)]-isoforonadamina, e nenhuma amina terciária.

EXEMPLO 22

Isoforonadamina (5 g), Pt(S)/C (5 g), e 4-metil-2-pentanona (MIBK; 54 g) foram colocados em uma autoclave de 100mL. A autoclave foi limpa tres vezes com H₂ (111 psig; 8.67x10⁵ Pa) a 22°C e a mistura aquecida até 135°C por cerca de 30 minutos. A mistura de reação foi esfriada até 22°C e desgaseificada. A reação foi parada por com água gelada. A análise de CG mostrou 100% de

conversão de isofoconadlamina, e m rendimento de 98% de N,N'- di- [2-(4-metilpentil)] -isofoconadlamina.

EXEMPLO 23

O procedimento do Exemplo 22 foi repetido, exceto que 10 g isofoconadlamina, 5 g Pt(S)/C, e 54 g MIBK foram usados. A análise de CG mostrou 4% isofoconadlamina, 2.3% quetimina, 93.7% N,N'-di-[2-(4-metilpentil)]-isofoconadlamina; nenhuma amina terciária foi observada.

EXEMPLO 24

[0118] Isofoconadlamina (10.0 g, 58.7 mmol), 5-nonanona (20.0 g, 140.5 mmol), toluena (35 g), Amberlist-15 (6% peso relativo a isofoconadlamina), e Pt(S)/C (12 wt% relativa a isofoconadlamina) foram colocados no reator. O reator foi limpo 3 vezes com H₂. A mistura de razão foi aquecida e misturada a 116-130⁰C sobre 111-113 psig (8.67x10⁵ to 8.82x10⁵ Pa) de H₂ por 39 horas. CG indicou 100% de conversão de isofoconadlamina e uma area de 97% de rendimento do produto desejado, que foi identificado e confirmado por CG-MS. O tempo de gel de N,N'-di-5-nonil-isofoconadlamina em uma formuação de Poliuréia, foi similar a aquela dos Exemplos 29-32 (veja abaixo), foi de 59 segundos.

EXEMPLO 25

Isofoconadlamina (17 g, 100 mmol), 4-heptanona (34.2 g, 300 mmol), Pt(S)/C (0.85 g), e toluenoe (20 g) foram colocados em uma autoclave de 100mL. A autoclave foi limpa 3 vezes com H₂ e as misturas foram aquecidas até 120-130⁰C por cerca de 30 horas sobre 112 psig (8.74x10⁵ Pa) de H₂. A mistura de reação foi esfriada até 22⁰C e desgaseificado. A análise de CG mostrou um rendimento de 96% de N,N'-di(4-heptil)-isofoconadlamina. A estrutura do produto foi confirmada pela CG-MS. O tempo de gel de N,N'-di-(4-heptil)-isofoconadlamina em uma formulação de poliuréia similar a aquela dos Exemplos 29-32 (veja abaixo), foi de 55 segundos.

EXEMPLO 26

4,4'-Metilenobis(benzenoamina) (MDA; 2.0 g), granular Pt(S)/C (1.0 g, Johnson Matthey), e metil etil cetona (50.0 g) foram colocados em uma autoclave de 100mL. A autoclave foi limpa 3 vezes com H₂ e a mistura foi aquecida até 121^oC por 2 horas sobre 85 psig (6.87x10⁵ Pa) de H₂. A mistura de reação foi
5 esfriada até 22°C e desgaseificado. O catalisador granular Pt(S)/C acomodado no fundo do reator, tão logo que a agitação foi parada, potencializou facilmente a decantação do produto em solução e recuperou o catalisador. A análise de CG mostrou 95% de rendimento de N,N'-di(2-butil)-4,4'-metilenobis(benzenoamina),
10 menos que 0.4 % de área de um produto lateral supra-alquilado.

EXEMPLO 27

4,4'-Metilenobis(benzenoamina) (19.8 g, 0.1 mol), metil etil cetona (20.0 g, 0.28 mol), Pt(S)/C (2.0 g), e água (28.0 g; formando uma segunda fase) foram colocados no reator. O reator foi lavado 3 vezes com H₂ a 22°C. A mistura
15 de reação foi agitada a 800 rpm a 136°C sobre H₂ por 2.5 horas. CG mostrou 100% de conversão de 4,4'- metilenobis(benzenoamina), e 96-97% de rendimento de N,N'-di-sec-butil-4,4'- metilenobis(benzenoamina) .

EXEMPLO 28

Um reator tubular de aço inoxidável com aquecimento positivo foi
20 usado. O reator foi empacotado com Pt(S)/C. Isoforonadiazina e 4-metil-2-pentanona foram co-alimentados no reator. A isoforonadiazina é alimentada a uma taxa de 0.5 g por minuto, e 4-metil-2-pentanona é alimentada à uma taxa de 5 g por minuto. Hidrogênio é também co-alimentado no reator com a isoforonadiazina e a 4-metil-2-pentanona. Condições do reator são 100 psig e
25 140^oC. O rendimento de N,N'-di-[2-(4-metilpentil)]-isoforonadiazina é 96%; nenhuma amina terciária foi encontrada.

EXEMPLO 29

Poliuretano formulações contendo isocianato (15.2% NCO, ®Rubinate 9480, ® Huntsman Chemical), um polioli (um trioli com massa molecular 5000, ® Voranol 4703, Dow Chemical Company), uma mistura de 2,4-dietil-6-metil-1,3-benzenodiamina e 4,6-dietil-2-metil-1,3-benzenediamina (®Ethacure 100, Albemarle Corporation), N,N'-di-sec-butil-[dietil(metil)-1,3-benzenediamina], e dibutil tin dilaurato (DABCO T-12, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.) foram preparados; uma formulação foi preparada sem N,N'-di-sec-butil-[dietil(metil)-1,3-benzenediamine], por razões comparativas. Todos os ingredientes exceto o isocianato foram misturados juntos em um liquidificador por cinco minutos o gás retirado em um forno; quantidades dos componentes da mistura são listados na Tabela 4. A mistura foi colocada em um frasco de seringa com dois embolos; o isocianato foi colocado em outro frasco. O conteúdo da seringa foi misturado pelo empuxo dela diretamente num agitador estático para um prato de aço e conservado a temperatura ambiente. Um volume de 1:1 de isocianato resultou da mistura do conteúdo das seringas. As formulações conservadas foram submetidas a prova de ensaio. As propriedades das formulações são resumidas na Tabela 4.

Tabela 4

Componente	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3	Formulação 4
Polioli	69,3% em peso	63,0% em peso	60,5% em peso	56,6% em peso
Ethacure® 100	30,5% em peso	24,5% em peso	19,5% em peso	16,5% em peso
N,N'-di-sec-butil-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina]	0	12,4% em peso	20,0% em peso	26,8% em peso
dilaurato dibutil estanho	0,1% em peso	0,1% em peso	0,1% em peso	0,1% em peso
misturador estático unidades	48	48	48	48
tempo de gel (taxa endurecimento)	3	4	4	
Margem D dureza, 0s	49	46	42	35
Margem D dureza, 10s	43	41	36	30
Força de tensão	2940 psi ($2,03 \times 10^7$ Pa)	2840 psi ($1,96 \times 10^7$ Pa)	1850 psi ($1,28 \times 10^7$ Pa)	1430 psi ($9,9 \times 10^6$ Pa)
Módulos (100%)	1470 psi ($1,0 \times 10^7$ Pa)	1250 psi ($8,6 \times 10^6$ Pa)	960 psi ($6,6 \times 10^6$ Pa)	760 psi ($5,2 \times 10^6$ Pa)
Módulos (300%)	2540 psi ($1,8 \times 10^7$ Pa)	2250 psi ($1,6 \times 10^7$ Pa)	1640 psi ($1,1 \times 10^7$ Pa)	1280 psi ($8,8 \times 10^6$ Pa)
Força de rasgo	440 pli	350 pli	290 pli	230 pli

EXEMPLO 30

Formulações de Poliuréia contendo isocianato (14.9% NCO, Rubinate 9480, Huntsman Chemical), Jeffamine D-2000 e Jeffamine T-5000 (Poliol terminado em amina ou polieteraminas, Huntsman Chemical), Ethacure 100, and N,N'-di-sec-butyl-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina] foi preparado como descrito no Exemplo 29; uma formulação foi preparada sem N,N'-di-sec-butyl-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina], pro razões comparativas. Quantidades dos components da mistura que foram misturados ao isocianato em cada formulação são listados na Tabela 5. As formulações curadas foram expostas a testes. As propriedades das formulações são resumidas na Tabela 5.

Tabela 5

Componente	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3	Formulação 4	Formulação 5
Poliol terminado amina (Jeffamine® D2000)	61,8% em peso	61,9% em peso	62,0% em peso	61,4% em peso	61,5% em peso
Poliol terminado amina (Jeffamine® T5000)	5,3% em peso	5,3% em peso	5,3% em peso	5,3% em peso	5,3% em peso
Ethacure® 100	21,9% em peso	21,8% em peso	21,9% em peso	22,5% em peso	22,4% em peso
N,N'-di-sec-butyl-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina]	11,0% em peso	11,0% em peso	10,9% em peso	10,9% em peso	10,9% em peso
Quantidade de amina primária presente na diamina secundária*	0,5%	2,9%	6,0%	13,7%	21,2%
tempo de gel (taxa endurecimento)	9 s	8 s	7 s	8 s	10 s
Força de tensão	1700 psi (1,17x10 ⁷ Pa)	1730 psi (1,19x10 ⁷ Pa)	1470 psi (1,01x10 ⁷ Pa)	1270 psi (8,76x10 ⁶ Pa)	1120 psi (7,72x10 ⁶ Pa)
Módulos (100%)	940 psi (6,5x10 ⁶ Pa)	950 psi (6,6x10 ⁶ Pa)	980 psi (6,8x10 ⁶ Pa)	960 psi (6,6x10 ⁶ Pa)	930 psi (6,4x10 ⁶ Pa)
Módulos (300%)	1450 psi (1,0x10 ⁷ Pa)	1460 psi (1,0x10 ⁷ Pa)	1510 psi (1,0x10 ⁷ Pa)	1350 psi (9,3x10 ⁶ Pa)	
Força de rasgo	370 pli	370 pli	350 pli	340 pli	330 pli

* A amina primária é N-sec-butyl-[dietil9metil)-1,3-benzadiazina; a diamina secundária é N,N'-di-sec-butyl-[dietil9metil)-1,3-benzadiazina].

EXEMPLO 31

Formulações de Poliuréia contendo isocianato (Rubinate 9480, Huntsman Chemical), Jeffamine® D-2000, Jeffamine® T-5000, e N,N'-di-sec-butyl-[dietil(metil)- 1,3-

benzeno- diamina] foram preparadas como descrito no Exemplo 29. Quantidades dos componentes em cada formulação são listadas na Tabela 6; a quantidade de N-sec-butil-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina] listada é a quantidade presente na N,N'-di-sec-butil-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina]. As formulações foram expostas a testes. As propriedades das formulações são resumidas na Tabela 6.

Tabela 6

Componente	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3	Formulação 4	Formulação 5
Poliol terminado amina (Jeffamine® D2000)	61,8% em peso	61,9% em peso	62,0% em peso	61,4% em peso	61,5% em peso
Poliol terminado amina (Jeffamine® T5000)	5,3% em peso	5,3% em peso	5,3% em peso	5,3% em peso	5,3% em peso
Ethacure® 100	21,9% em peso	21,8% em peso	21,9% em peso	22,5% em peso	22,4% em peso
N,N'-di-sec-butil-[dietil(metil)-1,3-benzenodiamina]	11,0% em peso	11,0% em peso	10,9% em peso	10,9% em peso	10,9% em peso
Quantidade de amina primária presente na diamina secundária*	0,5%	2,9%	6,0%	13,7%	21,2%
tempo de gel (taxa endurecimento)	9 s	8 s	7 s	8 s	10 s
Força de tensão	1700 psi (1,17x10 ⁷ Pa)	1730 psi (1,19x10 ⁷ Pa)	1470 psi (1,01x10 ⁷ Pa)	1270 psi (8,76x10 ⁶ Pa)	1120 psi (7,72x10 ⁶ Pa)
Módulos (100%)	940 psi (6,5x10 ⁶ Pa)	950 psi (6,6x10 ⁶ Pa)	980 psi (6,8x10 ⁶ Pa)	960 psi (6,6x10 ⁶ Pa)	930 psi (6,4x10 ⁶ Pa)
Módulos (300%)	1450 psi (1,0x10 ⁷ Pa)	1460 psi (1,0x10 ⁷ Pa)	1510 psi (1,0x10 ⁷ Pa)	1350 psi (9,3x10 ⁶ Pa)	
Força de rasgo	370 pli	370 pli	350 pli	340 pli	330 pli

* A amina primária é N-sec-butil-[dietil9metil)-1,3-benzadiazina; a diamina secundária é N,N'-di-sec-butil-[dietil9metil)-1,3-benzediazina].

EXEMPLO 32

Formulações de Poliuréia contendo isocianato (Rubinate®, 9480, Huntsman Chemical), Jeffamine® D-2000, Jeffamine® T-5000, Ethacure® 100, e N,N'-di-sec-butil-4,4'-metileno-bis(2,6-dietilbenzodiamina) foram preparados como descrito no Exemplo 29. Quantidades dos componentes em cada formulação são listadas na Tabela 7; a quantidade de N-sec-butil-4,4'-metilenobis(2,6-dietilbenzenoamina) listada é a quantidade presente no N,N'-di-sec-butil-4,4'-

metilenobis(2,6-dietilbenzenoamina). As formulações foram expostas a testes. As propriedades das formulações são resumidas na Tabela 7.

Tabela 7

Componente	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3
Poliol terminado amina (Jeffamine® D2000)	57,1% em peso	51,6% em peso	41,6% em peso
Poliol terminado amina (Jeffamine® T5000)	5,9% em peso	5,9% em peso	5,9% em peso
Ethacure® 100	24,3% em peso	21,2% em peso	15,6% em peso
N,N'-di-sec-butil-4,4'-metilenobis(2,6-dietilbenzenoamina)	12,7% em peso	21,3% em peso	36,9% em peso
Quantidade de amina primária presente na diamina secundária*	3,2%	3,2%	3,2%
Propriedade			
tempo de gel (taxa endurecimento)	7 s	10 s	15 s
Margem D dureza, 0s	47	46	43
Margem D dureza, 10s	42	40	36
Força de tensão	2010 psi ($1,39 \times 10^7$ Pa)	2040 psi ($1,41 \times 10^7$ Pa)	1390 psi ($9,6 \times 10^6$ Pa)
Módulos (100%)	1170 psi ($8,1 \times 10^6$ Pa)	1050 psi ($7,2 \times 10^6$ Pa)	800 psi ($5,6 \times 10^6$ Pa)
Módulos (300%)	1890 psi ($1,3 \times 10^7$ Pa)	1680 psi ($1,2 \times 10^7$ Pa)	1180 psi ($8,1 \times 10^6$ Pa)
Força de rasgo	425 pli	400 pli	310 pli

* A amina primária é N-sec-butil-4,4'-metilenobis(2,6-dietilbenzenoamina), um produto monosubstituído; uma diamina secundária é N,N'-di-sec-butil-4,4'-metilenobis(2,6-dietilbenzenoamina).

Formulação similar a essa nos Exemplos 29-32 foram feitas com N,N'-diisopropil-4,4'-metilenobis(benzenoamina) e N,N'-di-5-nonil-isoforonadiamina. O tempo de gel (taxa endurecimento) para a formulação N,N'-diisopropil-4,4'-metilenobis(benzenoamina) foi de 300 segundos, e o tempo de gel para a formulação N,N'-di-5-nonil-isoforonadiamina foi de 59 segundos. Outra formulação similar a esta nos Exemplos 29-32 foi feita com N,N'-di-2-(4-metilpentil)-isoforonadiamina; o tempo de gel para essa formulação foi 22 segundos. Ainda outra formulação similar a essa nos Exemplos 29-32 foi feita com N,N'-di-(3,3-dimetil-2-butil)-TCD diamina; o tempo de gel para essa formulação foi de 25 segundos. Já outra formulação similar a essa nos Exemplos 29-32 foi feita com N,N'-di-(3,3-dimetil-2-butil)-1,6-diaminahexano; o tempo de gel para essa formulação foi de 25 segundos a temperatura ambiente. Além do que, agentes de

cura possuem um aumento de cerca de 10% (ou até 15%) da diamina mono-secundária correspondente (em que um dos grupos amina é secundário e o outro é primário) que tem se mostrado efetivos em formulações similares a essa nos Exemplos 29-32.

5 EXEMPLO 33

Formulações de Poliuréia contendo isocianatos (Rubinate® , 9480, Huntsman Chemical), Jeffamine® D-2000, Jeffamine® T-5000, Ethacure® 100, N,N'-dietil-4,4'-metilenobis-(benzenoamina), N,N'-dietil-4,4'-metilenobis(benzenoamina) contendo 29% de atriamina (N,N',N''-trietil-4-(metil-4'-benzenoamina)-2-(metil-4''-benzenoamina)-1-aminobenzeno), ou N,N'-di-[2-(4-metilpentil)]isoforona diamina foi preparado como descrito no Exemplo 29. Uma formulação foi preparada usando apenas ®Ethacure 100, por razões comparativas. Quantidades dos components em cada formulação são listados na Tabela 8. As formulações foram submetidas a testes. Propriedades das formulações são resumidas na Tabela 8.

Tabela 8

Componente	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3	Formulação 4
Poliol terminado amina (Jeffamine® D2000)	66,1% em peso	51,5% em peso	51,5% em peso	37,7% em peso
Poliol terminado amina (Jeffamine® T5000)	5,8% em peso	5,3% em peso	5,3% em peso	5,2% em peso
Ethacure® 100	28,1% em peso	0	0	0
Quantidade de diaminas secundárias aromáticas*	0	43,2% em peso	43,2% em peso	57,1% em peso
Diamina aromática secundária		N,N'-dietil-4,4'-metilenobis(benzenoamina)	N,N'-dietil-4,4'-metilenobis(benzenoamina) + triamina	N,N'-di-[2-(4-metilpentil)]isoforona diamina
Triamina	0	0	(29%)	0
tempo de gel (taxa endurecimento)	< 2s	61 s	61 s	97 s
Margem D dureza, 0s	45	28	38	44
Margem D dureza, 10s	40	23	34	38
Força de tensão	2310 psi	1060 psi	1960 psi	2030 psi

Alongamento	370%	470%	280%	370%
Módulos (100%)	1300 psi	520 psi	1045 psi	990 psi
Módulos (300%)	2030 psi	800 psi	2070 psi	1720 psi
Força de rasgo	460 pli	240 pli	300 pli	470 pli

EXEMPLO 34

Formulações de Poliuréia contendo isocianatos (Rubinate® 9480, Huntsman Chemical), Jeffamine® D-2000, Jeffamine® T-5000, Ethacure® 100, N,N'-dietil-4,4'-metilenobis(benzeneamina), N,N'-dietil-4,4'-metilenobis(benzenoamina) contendo 29% de triamina (N,N',N''-trietil-4'-benzenoamina)-2-(metil-4''-benzenoamina)-1-aminobenzeno), ou N,N'-di[2-(4-metilpentil)]isoforona diamina foram preparados como descrito no Exemplo 29; um formulação foi preparada sem a diamina secundária, por razões comparativas. Quantidades dos componentes em cada formulação são listados na Tabela 9. As formulações foram submetidas a testes. Propriedades das formulações são resumidas na

Tabela 9.

Componente	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3
Poliol terminado amina (Jeffamine® D2000)	60,0% em peso	60,0% em peso	57,2% em peso
Poliol terminado amina (Jeffamine® T5000)	5,4% em peso	5,4% em peso	5,2% em peso
Ethacure® 100	17,3% em peso	17,3% em peso	18,8% em peso
Quantidade de diamina secundária aromática	17,3% em peso	17,3% em peso	18,8% em peso
Diamina aromática secundária	N,N'-dietil-4,4'-metilenobis(benzenoamina)	N,N'-dietil-4,4'-metilenobis(benzenoamina) + triamina	N,N'-di-[2-4-metilpentil]]isoforona diamina
tempo de gel (taxa endurecimento)	11 s	10 s	14 s
Margem dureza, 0s	36	36	45
Margem dureza, 10s	33	34	41
Força de tensão	1740 psi	2530 psi	2670 psi
Módulos (100%)	1080 psi	1310 psi	1360 psi
Módulos (300%)	1650 psi	2280 psi	2350 psi
Força de rasgo	370 pli	390 pli	520 pli

Formulações de Poliuréia conendo isocianatos (Rubinate® 9480 ou Rubinate® 9009, Huntsman Chemical), Jeffamine® D-2000, Jeffamine® T-5000, e N,N'-dietil-4,4'-metilenobis(benzenoamina) foram preparadas como descrito no Exemplo 28.

Quantidades dos componentes em cada formulação são listados na Tabela 10. As formulações foram submetidas a testes. Propriedades das formulações são resumidas na Tabela 10.

Componente	Formulação 1	Formulação 2
Isocianato	Rubinato® 9480	Rubinato® 9009
Poliol terminado amina (Jeffamine® D2000)	51,5% em peso	50,4% em peso
Poliol terminado amina (Jeffamine® T5000)	5,3% em peso	5,4% em peso
Quantidade de N,N'-dietil-4,4'-metilenobis(benzenoamina)	43,2% em peso	44,3% em peso
tempo de gel (taxa endurecimento)	53 s	17 s
Margem D dureza, 0s	29	50
Margem D dureza, 10s	20	44
Força de tensão	920 psi	2280 psi
Alongamento	420%	130%
Módulos (100%)	518 psi	2080 psi
Módulos (300%)	770 psi	
Força de rasgo	250 pli	440 pli

EXEMPLO 36

- 5 Formulações de Poliuréia conendo isocianatos (Rubinate® 9480, Huntsman Chemical), Jeffamine® D-2000, Jeffamine® T-5000, Ethacure® 100, e/ou N,N'-di-(3,3-dimetil-2- butil)-TCD diamina foram preparadas como descrito no Exemplo 29. Uma formulação foi preparada usando apenas o Ethacure 100, por razões comparativas. Quantidades dos components em cada formulação são listados na Tabela 11. A
- 10 formulação contendo N,N'-di-(3,3-dimetil-2-butil)-TCD diamina sem Ethacure 100 demosntrou ser frágil. As formulações foram submetidas a testes. Propriedades das formulações são resumidas na Tabela 11.

Tabela 11

Componente	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3
Poliol terminado amina (Jeffamine® D2000)	66,1% em peso	49,5% em peso	31,3% em peso
Poliol terminado amina (Jeffamine® T5000)	5,8% em peso	5,8% em peso	5,7% em peso
Ethacure® 100	28,1% em peso	14,7% em peso	0
Quantidade de diamina	0	30,0% em peso	63,0% em peso
tempo de gel (taxa endurecimento)	<2 s	11 s	50 s
Margem D dureza, 0s	45	47	57

Margem D	40	43	55
dureza, 10s			
Força de rasgo	2310 psi	2500 psi	2410 psi
Alongamento	370%	360%	280%
Módulos (100%)	1300 psi	1340 psi	1570 psi
Módulos (300%)	2030 psi	2250 psi	1790 psi
Força de rasgo	460 pli	500 pli	630 pli

Está sendo compreendido que os reagentes e os componentes referidos pelo nome químico ou fórmula em todo o documento, se referindo no singular ou plural, são identificados tanto quanto existem anteriormente para chegada em contato com outra substância referida pelo nome químico ou tipo químico (ex., outro reagente, um solvente, etc.). Não importa que mudanças químicas preliminares, transformações e/ou reações, ou qualquer, realizar-se dentro da mistura resultante ou solução ou meio de reação assim como, mudanças, transformações e/ou reações são o resultado natural da criação de reagentes específicos e/ou componentes simultaneamente sobre as condições chamadas para corresponder a esta descoberta. Deste modo os reagentes e componentes são identificados como ingredientes sendo trazidos juntamente em conexão com a realização de uma desejada operação ou reação química o em forma de mistura que será usada conduzindo uma operação ou reação desejada. Além disso, cada incorporação embora possa referir-se a substâncias, components e/ou ingredientes no tempo atual ("é incluído de, "compreender", "é", etc.), a referência é que a substância possa existir ao mesmo tempo antes que ela seja primeiro ligada, combinada ou misturada com uma ou outras substâncias de acordo com a presente descoberta.

Além disso, cada substância embora se refira no tempo atual (ex., "inclui", "é", etc.), a referência é que a substância possa existir ao mesmo tempo antes que ela seja primeiro ligada, combinada ou misturada com uma ou outras substâncias de acordo com a presente descoberta.

Exceto que possa ser expressamente indicado de maneira diferentes, o artigo "um" ou "uma" se usado neste lugar não é entendido como limite, e não deveria ser interpretado como limitante, a descrição ou para um simples elemento que o artigo se refere. Preferivelmente, o artigo "um" ou "uma" se usado neste lugar é entendido como uma proteção de um ou mais elementos, a menos que o texto indique claramente o contrário.

Toda patente ou outra publicação ou documento publicado referido como alguma porção desta especificação é incorporada dentro desta descoberta por referência, como sendo uma publicação anexa.

Esta invenção é suscetível a consideráveis variações na prática.

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação **CARACTERIZADA**, por ser formada pelos ingredientes que compreendem pelo menos um poliol e/ou pelo menos uma polieteramina, pelo menos um isocianato, uma mistura de 2,4-dietil-6-metil-1,3-benzenodiamina e 4,6-dietil-2-metil-1,3-benzenoamina, e N,N'-di-(3,3-dimetil-2-butil)-1,6-diaminohexano.

2. Processo para a produção de um poliuretano, poliuréia ou poliuréia-poliuretano, **CARACTERIZADO** por compreender misturar os ingredientes que compreendem pelo menos um poliol e/ou pelo menos uma polieteramina, pelo menos um isocianato, uma mistura de 2,4-dietil-6-metil-1,3-benzenodiamina e 4,6-dietil-2-metil-1,3-benzenoamina e N,N'-di-(3,3-dimetil-2-butil)-1,6-diaminohexano, e.

3. Diamina secundária alifática, **CARACTERIZADA** pela dita diamina ser N,N'-di-(3,3-dimetil-2-butil)-1,6-diaminohexano.

4. Extensor de cadeia **CARACTERIZADO** pelo dito extensor compreender (i) N,N'-di-(3,3-dimetil-2-butil)-1,6-diaminohexano e (ii) uma mistura de 2,4-dietil-6-metil-1,3-benzenodiamina e 4,6-dietil-2-metil-1,3-benzenoamina.

RESUMO**“DIAMINA SECUNDÁRIA, PROCESSO PARA FORMAR UMA DIAMINA SECUNDÁRIA, FORMULAÇÃO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLIURETANO”**

5 Esta invenção fornece ainda diaminas secundárias aromáticas onde as diaminas possuem grupos amino hidrocarbíl com pelo menos dois átomos de carbono, e ambos estão na forma de um anel de benzeno com grupos amino em seu anel, estes grupos amino são meta ou para relativos uma ao outro, e nos quais cada posição orto de um grupo amino dá origem à um grupo hidrocarbíl, ou

10 estão na forma de dois anéis de benzeno ligados por uma ponte alcalina e possuem um grupo amino em cada anel, e nos quais cada posição orto de um grupo amino dá origem à um grupo hidrocarbíl. Fornece ainda processos para formação de diaminas secundárias à partir de diaminas primárias, incluindo as diiminas aromáticas e diaminas secundárias aromáticas desta invenção.