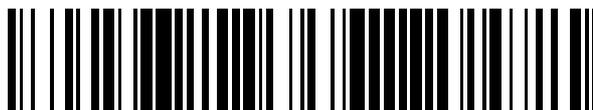


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 707**

51 Int. Cl.:
A61K 31/335 (2006.01)
C07D 317/08 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02721579 .7**
96 Fecha de presentación: **26.03.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1399148**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.03.2004**

54 Título: **CARBONATOS MULTIFUNCIONALES Y DERIVADOS.**

30 Prioridad:
30.03.2001 US 822914

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.12.2011

73 Titular/es:
**HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC
10003 WOODLOCH FOREST DRIVE
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:
**KLEIN, Howard, P;
ALEXANDER, David, C.;
WOODRUM, Susan, A. y
MACHAC, JR., James, R.**

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 370 707 T3

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

DESCRIPCIÓN

Carbonatos multifuncionales y derivados.

5 Esta invención se refiere generalmente al campo de la síntesis química, y más particularmente a métodos y composiciones para la preparación de carbonatos multifuncionales, agentes de curado preparados a partir de los mismos y formulaciones epoxídicas preparadas con los agentes de curado.

Antecedentes de la invención

10 Los carbonatos multifuncionales son compuestos químicos útiles que pueden usarse directamente, o como productos intermedios en la preparación de otros materiales. Pueden usarse para preparar poliuretanos, poliuretano-poliureas, poliamida-poliuretano polioles, poliéter-poliuretano polioles, policarbonato-poliuretano polioles y agentes de curado para resinas epoxídicas.

15 Se han formado tradicionalmente compuestos de carbonato multifuncional usando poli(glicidil éteres) como materiales de partida. Aunque éste es un método eficaz de producción de los compuestos deseados, los poli(glicidil éteres) son materiales relativamente caros, que pueden hacer que algunas aplicaciones de los productos resultantes no sean económicamente ventajosas.

20 Existe una necesidad de un método de producción de carbonatos multifuncionales, para usos posteriores tales como formar poliuretanos y agentes de curado epoxídicos, que haga uso de materiales de partida relativamente económicos y fácilmente disponibles.

Sumario de la invención

25 La presente invención proporciona un método más económico de producción de resinas de carbonato multifuncional. Supera la desventaja de usar materiales de partida relativamente caros, tales como poli(glicidil éteres), que se han usado tradicionalmente.

30 Puede prepararse un compuesto de carbonato-uretano haciendo reaccionar un compuesto que contiene carbonato que también contiene un grupo hidroxilo reactivo con un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato. La reacción se realiza en un disolvente y en presencia de una base.

35 Otra forma de la presente invención es una composición para un agente de curado que es un compuesto que contiene dos o más primeros enlaces carbamato, en el que cada primer enlace carbamato está conectado a un segundo enlace carbamato. El lado éster de los primeros enlaces carbamato está conectado al lado éster de los segundos enlaces carbamato correspondientes. Además, existe un grupo amina terminal conectado al lado amido de los segundos enlaces carbamato.

Descripción detallada

40 La presente invención hace uso de compuestos multi-isocianato fácilmente disponibles y económicos que se hacen reaccionar con carbonatos orgánicos que contienen grupos hidroxilo colgantes para producir productos que contienen dos o más funcionalidades carbonato. Estos compuestos, que contienen dos o más grupos carbonato, se definen para los fines de esta solicitud como "carbonatos multifuncionales". La preparación de los carbonatos multifuncionales de la presente invención se realiza sin la necesidad de que el experto en formulación manipule directamente un compuesto de isocianato con el fin de preparar un agente de curado.

50 Los carbonatos multifuncionales usados en presente invención pueden modificarse adicionalmente mediante la reacción con diaminas para producir compuestos que contienen una multiplicidad de enlaces carbamato, y que tienen grupos amina terminales.

55 La presente invención puede producir compuestos que proporcionan ventajas en el curado de resinas epoxídicas. Los derivados producidos mediante los métodos de la presente invención reaccionan más rápidamente con resinas epoxídicas que los ejemplos preparados mediante los métodos de la técnica anterior. Además, las resinas epoxídicas curadas producidas tienen propiedades de adhesión y tenacidad superiores con respecto a las producidas mediante los métodos dados a conocer anteriormente.

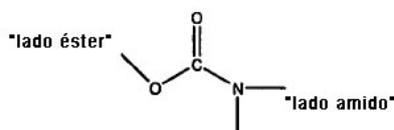
60 Puede prepararse un compuesto de carbonato-uretano haciendo reaccionar un compuesto que contiene carbonato que también contiene un grupo hidroxilo reactivo con un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato. La reacción se realiza en un disolvente y en presencia de una base. Las bases útiles incluyen todas las aminas terciarias, preferiblemente las que tienen un punto de ebullición por encima de 100 grados centígrados, y lo más particularmente las que tienen un punto de ebullición de entre 120 y 150 grados centígrados. El uso de aminas terciarias (bases) como tales catalizadores se conoce en la técnica de poliuretanos. Todas las aminas terciarias que

65

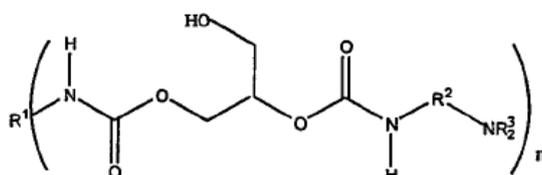
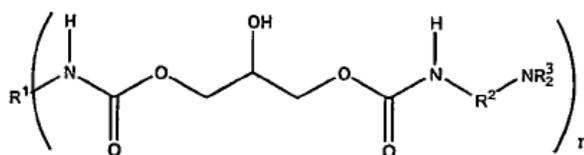
se sabe que se han usado como catalizador en un sistema de poliuretano son adecuadas para su uso como base dentro del contexto de la presente invención.

5 Otra forma de la presente invención es una composición para un agente de curado que es un compuesto que contiene dos o más primeros enlaces carbamato, en el que cada primer enlace carbamato está conectado a un segundo enlace carbamato. El lado éster de los primeros enlaces carbamato está conectado al lado éster de los segundos enlaces carbamato correspondientes. Además, existe un grupo amino terminal conectado al lado amido de los segundos enlaces carbamato.

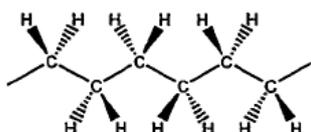
10 Aún otra forma de la presente invención es un método para preparar un agente de curado haciendo reaccionar un compuesto que contiene al menos dos enlaces carbamato, en el que cada enlace carbamato está conectado a al menos un carbonato, con un exceso de una diamida. La reacción se realiza en un disolvente. Se muestra a continuación un enlace carbamato, tal como se denomina en esta solicitud, con los lados éster y amido marcados.



15 Otra forma de la presente invención es un método de curado de una resina epoxídica haciendo reaccionar la resina con un agente de curado que tiene una de las estructuras generales:



20 en las que R^1 es una unidad de alquilo o arilo, R^2 es una cadena espaciadora de dos a doscientos átomos de longitud, R^3 es independientemente hidrógeno o un segmento de poliéter, arilo o alquilo, y $n = 2$ ó 3 . La expresión "unidad espaciadora" se refiere a una cadena de átomos que puede ser una cadena lineal o ramificada. La cadena espaciadora puede ser alquilo (saturado o no saturado), arilo, alquilarilo o polioxialquileno, tal como en el caso de unidades de repetición de óxido de etileno, unidades de óxido de propileno, mostradas a modo de ejemplo sin limitación mediante los compuestos de poli(éter amina) y poli(éter diamina) JEFFAMINEO[®] disponibles de Huntsman Petrochemical Corporation de Austin, Texas. La longitud de la cadena espaciadora se define en cuanto al número de átomos en la estructura principal de la cadena espaciadora que conecta las dos unidades en cuestión. Un ejemplo no limitativo de una cadena espaciadora de seis átomos sería una cadena de hexametileno, tal como se muestra a continuación.



35 Aún otra forma de la presente invención es el producto de reacción de una resina epoxídica y un agente de curado, en la que el agente de curado es un compuesto que contiene dos o más primeros enlaces carbamato, en el que cada primer enlace carbamato está conectado a un segundo enlace carbamato. El lado éster de los primeros enlaces carbamato está conectado al lado éster de los segundos enlaces carbamato correspondientes. Además, existe un grupo amina terminal conectado al lado amido de los segundos enlaces carbamato.

Los compuestos que contienen isocianato usados en la presente invención pueden ser esencialmente cualquier compuesto de alquilo, arilo o mezcla de alquilo y arilo que contenga dos o más grupos isocianato. Estos compuestos incluyen, pero no se limitan a, 1,3-diisocianato de fenileno; 1,4-diisocianato de fenileno, 1,4-diisocianatobutano; 1,6-diisocianatohexano, 1,8-diisocianatooctano; diisocianato de 2,4,6-trimetil-1,3-fenileno; diisocianato de 3,3'-4,4'-bifenileno; diisocianato de trans-1,4-ciclohexileno, diisocianato de α -4-tolileno; diisocianato de isoforona; diisocianato de m-xilileno; diisocianato de metilen-di-p-fenil; 2,4-diisocianato de tolueno; 2,6-diisocianato de tolueno.

Las diaminas usadas en algunas de las realizaciones de la presente invención pueden ser esencialmente cualquier alquilo, arilo o mezcla de alquil y arildiamina. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a; 1,3-diaminopropano; 1,4-diaminobutano; 1,6-diaminohexano; 1,2-diaminobenceno; 1,3-diaminobenceno; 1,4-diaminobenceno; 2,3-diaminotolueno; 2,4-diaminotolueno; diaminoxileno; etilendiamina; dietilentriamina, trietilentetramina.

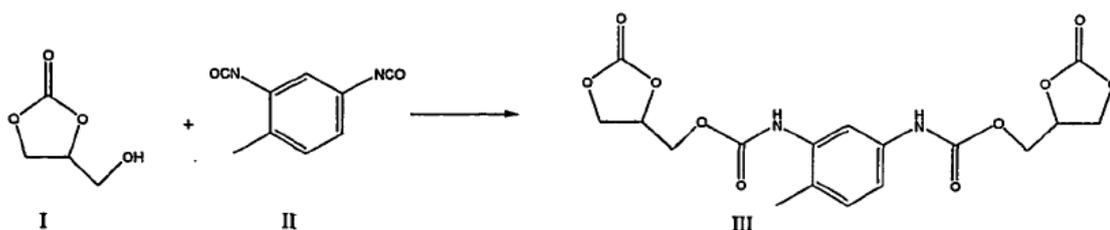
Esencialmente, puede usarse cualquier resina epoxídica disponible comercialmente en las realizaciones de la presente invención que la requieran. Los ejemplos no limitativos de resinas epoxídicas que son apropiadas para su uso en la presente invención incluyen EPON[®] 828 (Shell/Resolution Polymers), Epotuf 37-140[®] (Reichhold), DER 331[®]; (Dow), Goy-6010[®] (Vantico).

Para las realizaciones de la presente invención que emplean un disolvente, el disolvente puede ser un disolvente puro o una mezcla. Puede usarse cualquier disolvente que disuelva los reactivos al menos parcialmente y no reaccione con los reactivos. La elección de un disolvente apropiado resultará evidente para un experto habitual en la técnica.

Referencia

Ejemplo 1: Preparación de un bis-(carbonato-uretano) de diisocianato de tolueno

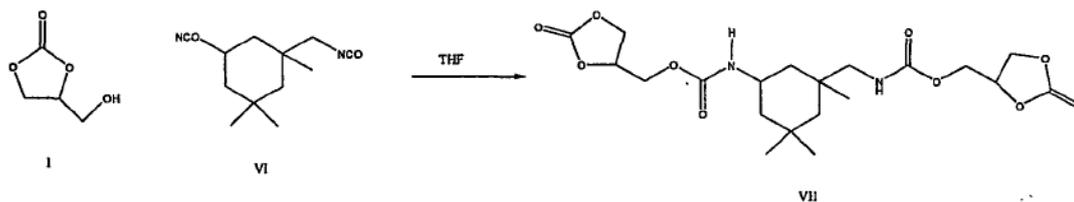
A un matraz de fondo redondo de tres bocas, de un litro, equipado con un agitador mecánico, termómetro y embudo de goteo, se le añadieron 118 g de carbonato de glicerina (I) (1,0 moles) y 200 ml de tetrahidrofurano seco (THF). Tras la adición de 1,0 g de dimetilciclohexilamina (DMCHA), se agitó la disolución resultante bajo nitrógeno a temperatura ambiente. Entonces, se añadieron gota a gota 87 g (1,0 equiv.) de diisocianato de tolueno (TDI) (II) Rubinate[®] 80/20 (Huntsman Corp.) mientras se controlaba la reacción exotérmica de modo que la temperatura no superaba 60°C. Tras completar la adición del compuesto II, se mantuvo el producto de reacción a 50°C durante una hora. El producto resultante era principalmente una disolución de III en THF, un líquido móvil de color amarillo claro. La reacción se muestra esquemáticamente a continuación.



Referencia

Ejemplo 2: Preparación de un bis-(carbonato-uretano) de diisocianato de isoforona

Al aparato descrito en el ejemplo 1, se le añadieron 127 g (1,0 moles) de carbonato de glicerina al 93%, I, y 200 ml de THF seco. Tras la adición de 1,0 g de dimetilciclohexilamina, se agitó la disolución resultante bajo nitrógeno a temperatura ambiente mientras se añadían gota a gota 111 g (1,0 equivalentes) de diisocianato de isoforona VI a una velocidad tal que la temperatura de la reacción nunca superaba 60°C. Tras completar la adición, se mantuvo la reacción a de 50 a 65°C durante alrededor de dos horas. El producto es una disolución blanca acuosa. La reacción se muestra esquemáticamente a continuación.



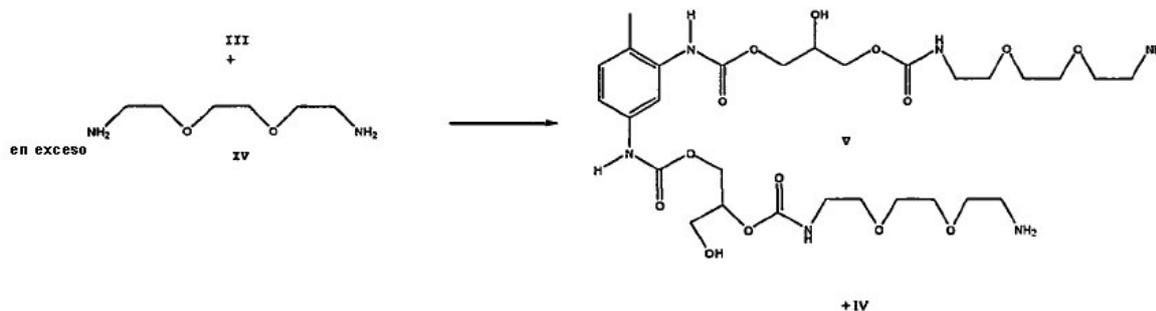
Ejemplo 3: Preparación de un agente de curado epoxídico terminado en amina

5 Al mismo aparato descrito en el ejemplo 1, se le añadieron 500 g (3,38 moles) de XTJ-504 (Huntsman Corp.) (es decir, trietilenglicoldiamina) IV que se agitó a temperatura ambiente, mientras se añadía lentamente la mezcla de reacción del ejemplo 1 desde el embudo de goteo para controlar la reacción y mantener la temperatura por debajo de 60°C. Finalmente, se digirió la mezcla de reacción a 50-60°C durante aproximadamente una hora. Entonces se evaporó en rotavapor la disolución de color amarillo claro resultante para eliminar el THF. El producto final era un líquido móvil, de color amarillo claro, con el siguiente análisis:

Compuestos acetilables totales	10,03 meq./g.
Amina total	8,09 meq./g.

15 El producto es una mezcla de IV al 50% y V al 50% en peso. El peso equivalente de hidrógeno de amina para el producto es de 61.

La reacción se muestra esquemáticamente a continuación



Ejemplo 4: Ejemplo comparativo

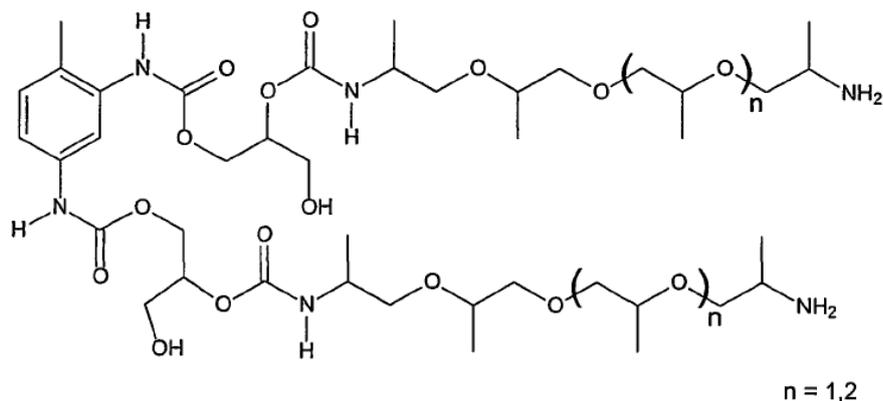
20 Al aparato descrito en el ejemplo 1, se le añadieron 195 g (1,32 moles) de XTJ-504 (IV), que se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 60°C. Entonces, se añadieron gota a gota 235 g (0,34 equivalentes) de XTC-84 (Huntsman Corp.), un carbonato de triglicidil éter de peso equivalente de 691, a lo largo de un periodo de 15 minutos. La mezcla de reacción era ligeramente exotérmica y la temperatura aumentó hasta aproximadamente 75°C durante la adición, tiempo tras el cual se digirió durante una hora a 80°C. El producto resultante era un líquido móvil, de color amarillo claro con olor a amina.

Análisis:

Viscosidad, cps a 25°C	= 254
Compuestos acetilables totales, meq/g.	= 6,24
Amina total, meq/g.	= 5,18
Peso equivalente de hidrógeno de amina	= 94

Ejemplo 5

35 Se repitió el ejemplo 3, excepto que se añadió la disolución en THF de III a 665 (~2,90 moles) de JEFFAMINE® D-230 (Huntsman Corp.). Tras la digestión y eliminación del THF con un rotavapor, el producto resultante era un líquido amarillo viscoso que era una mezcla de aproximadamente el 50% de JEFFAMINE® D-230 (Huntsman Corp.) y el 50% del producto terminado JEFFAMINE® D-230 VI.



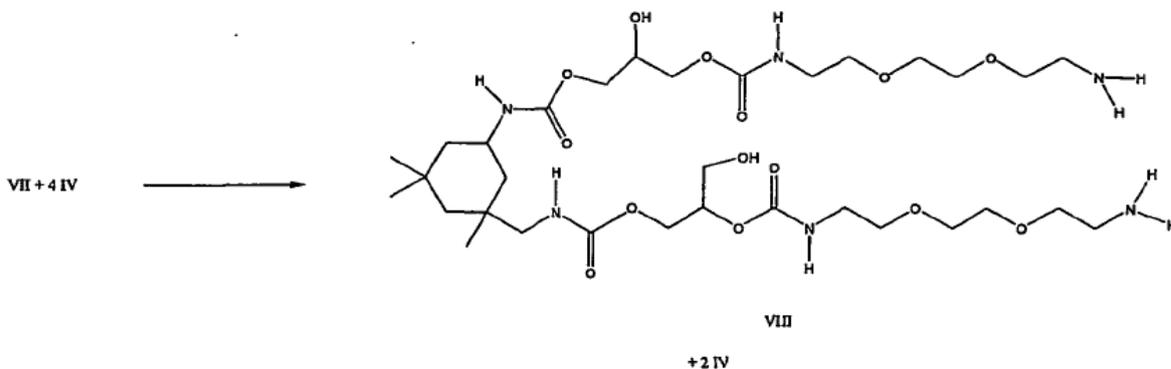
VI

Análisis: AMINA TOTAL, meq./g. = 5,028
 Peso equivalente de hidrógeno de amina = 94

Ejemplo 6

5 Al aparato descrito en el ejemplo 1, se le añadieron 263 g (1,78 moles) de XTJ-504 IV que se agitó a temperatura ambiente mientras se añadían gota a gota 120 g de VII del ejemplo 2 en 100 ml de THF de modo que la temperatura nunca superaba 60°C. Tras completar la adición, se mantuvo la reacción a de 50°C a 62°C durante entre una y dos horas. Se evaporó la disolución transparente resultante para eliminar el THF. El producto VIII, como una mezcla de isómeros, eran 380 gramos de un líquido móvil blanco acuoso con un contenido en amina total de 7,684 equivalentes por gramo. La reacción se muestra esquemáticamente a continuación.

10



Ejemplos 7-10

15

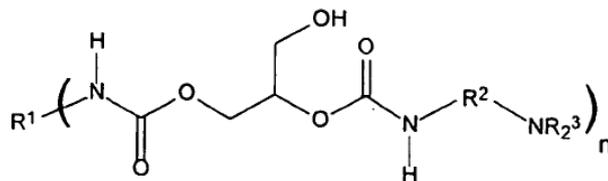
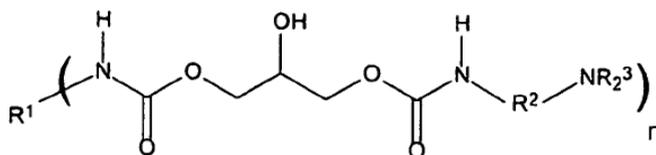
Ejemplo	7	8	9	10
Epon 828	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes
Producto del ejemplo 4	53 partes			
Producto del ejemplo 3		32 partes		
Producto del ejemplo 5			53 partes	
Producto del ejemplo 6				35 partes
T _g , CDB, °C	58	77	83	87
T _{máx.} , CDB, °C	114	101	113	103
Tiempo de gelificación, min.	73	30	73	41
Viscosidad, cps	2100	3800	12000	5000
Emisión de calor máx., °C	179	206	156	218

Se mezclaron los productos de los ejemplos 7-10 con la resina epoxídica EPON[®] 828 en las razones mostradas en la tabla. La formulación mostrada en el ejemplo 8 se curó aproximadamente dos veces más rápido que la mostrada

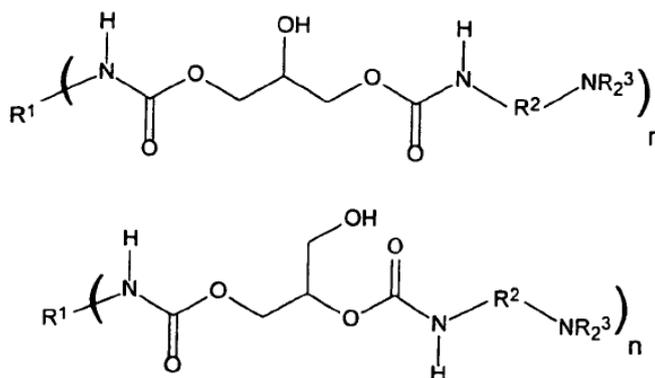
en el ejemplo 7, que usó el agente de curado preparado mediante un método dado a conocer en la técnica anterior. Los ejemplos 9 y 10 muestran resultados de dos agentes de curado adicionales preparados mediante la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un agente de curado, que comprende hacer reaccionar
- 5 un compuesto que contiene al menos dos enlaces carbamato, cada enlace carbamato conectado a al menos un grupo carbonato, con un exceso de diamina, en un disolvente.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene los enlaces carbamato comprende un compuesto producido mediante el método que comprende hacer reaccionar un compuesto que contiene carbonato que comprende además un grupo hidroxilo reactivo con
- 15 un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato, y con una base, en un disolvente.
- 20 3. Método según la reivindicación 1, en el que el producto del método comprende una mezcla de isómeros de las siguientes fórmulas generales:



- 25 en las que R¹ es una unidad de alquilo o arilo, R² es una cadena espaciadora de dos a doscientos átomos de longitud, R³ es independientemente hidrógeno o una unidad de alquilo o arilo y n = 2 ó 3.
4. Método según la reivindicación 1, en el que la diamina es un diaminoéter.
5. Método según la reivindicación 1, en el que la diamina es trietilenglicoldiamina.
- 30 6. Método según la reivindicación 1, en el que la diamina es una arildiamina.
7. Método según la reivindicación 1, en el que la diamina es una diamina alifática.
- 35 8. Método de curado de una resina epoxídica que comprende hacer reaccionar una resina epoxídica con un agente de curado que comprende una mezcla de isómeros que tienen las siguientes estructuras generales:

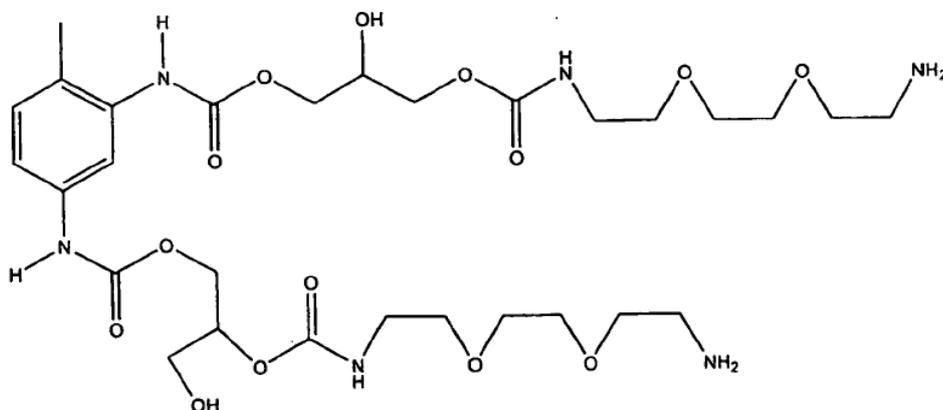


en las que R¹ es una unidad de alquilo o arilo, R² es una cadena espaciadora de dos a doscientos átomos de longitud, R³ es independientemente hidrógeno o una unidad de alquilo o arilo y n = 2 ó 3.

5 9. Método según la reivindicación 8, en el que la resina epoxídica es EPON[®] 828 o cualquier otro diglicidil éter de bis-fenol A con un peso equivalente de aproximadamente 185 a aproximadamente 190.

10 10. Método según la reivindicación 8, en el que la razón de resina epoxídica con respecto a agente de curado es de entre aproximadamente 100 partes de resina epoxídica con respecto a 200 partes de agente de curado, y de 100 partes de resina epoxídica con respecto a 20 partes de agente de curado.

15 11. Método según la reivindicación 8, en el que la resina epoxídica comprende EPON[®] 828 o cualquier otro diglicidil éter de bis-fenol A con un peso equivalente de aproximadamente 185 a aproximadamente 190, y el agente de curado comprende la estructura (o una forma isomérica):



20 12. Método según la reivindicación 11, en el que la razón de la EPON[®] 828 o cualquier otro diglicidil éter de bis-fenol A con un peso equivalente de aproximadamente 185 a aproximadamente 190, con respecto al agente de curado es de aproximadamente 100 a 32.

13. Método según la reivindicación 8, produciendo el método un producto con una temperatura de transición vítrea, T_g, mediante CDB de entre aproximadamente 40°C y 140°C.

25 14. Método según la reivindicación 8, produciendo el método un producto con una T_{máx.} durante el curado de entre aproximadamente 50°C y 150°C.

15. Método según la reivindicación 8, produciendo el método un producto con una viscosidad formulada antes del curado de entre aproximadamente 1000 cps y 15000 cps.

30 16. Método según la reivindicación 8, produciendo el método un producto con una emisión de calor máxima durante el curado de entre aproximadamente 100°C y 250°C.

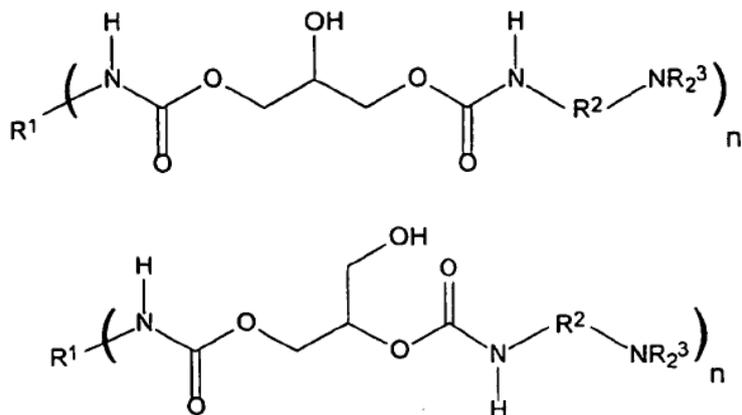
35 17. Método según la reivindicación 8, produciendo el método un producto con un tiempo de gelificación durante el curado de entre aproximadamente 20 minutos y aproximadamente 200 minutos.

18. Composición para un agente de curado que comprende:

un compuesto que contiene dos o más primeros enlaces carbamato, en el que cada primer enlace carbamato comprende además un segundo enlace carbamato que está conectado por medio del lado éster del primer enlace carbamato al lado éster del segundo enlace carbamato; y

un grupo amina terminal conectado al lado amido del segundo enlace carbamato.

19. Composición para un agente de curado que comprende una mezcla de isómeros que tiene las siguientes estructuras generales:



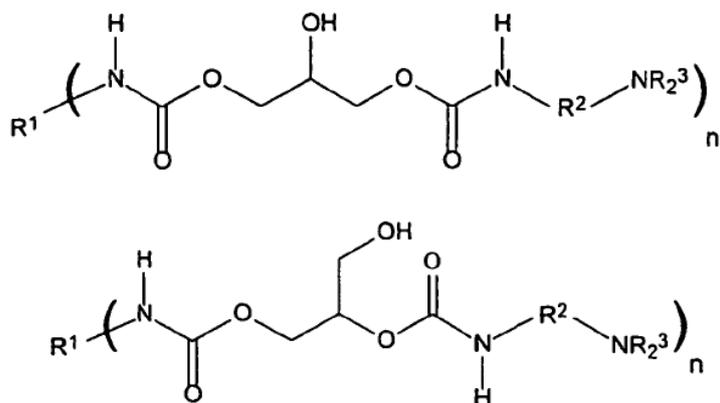
en las que R^1 es una unidad de alquilo o arilo, R^2 es una cadena espaciadora de dos a doscientos átomos de longitud, R^3 es hidrógeno o una unidad de alquilo o arilo y $n = 2$ ó 3 .

20. Producto de la reacción de:

una resina epoxídica; y

un agente de curado que contiene dos o más primeros enlaces carbamato, en el que cada primer enlace carbamato comprende además un segundo enlace carbamato que está conectado por medio del lado éster del primer enlace carbamato al lado éster del segundo enlace carbamato, y que comprende además un grupo amina terminal conectado al lado amido del segundo enlace carbamato.

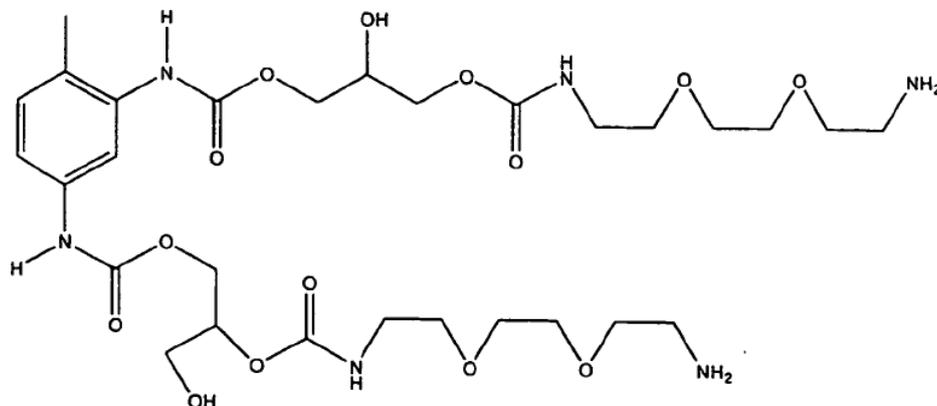
21. Producto de reacción según la reivindicación 20, en el que el agente de curado comprende una mezcla de isómeros de las estructuras generales:



en las que R^1 es una unidad de alquilo o arilo, R^2 es una cadena espaciadora de dos a doscientos átomos de longitud, R^3 es hidrógeno o una unidad de alquilo o arilo y $n = 2$ ó 3 .

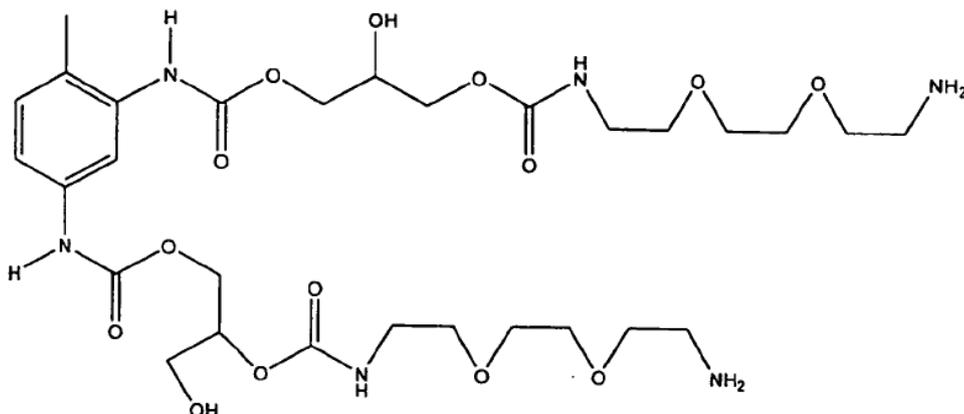
22. Producto de reacción según la reivindicación 20, en el que la resina epoxídica es EPON[®] 828 o cualquier otro diglicidil éter de bis-fenol A con un peso equivalente de aproximadamente 185 a aproximadamente 190.

23. Producto de reacción según la reivindicación 20, en el que el agente de curado comprende la siguiente estructura o sus isómeros:



5 24. Producto de reacción según la reivindicación 20, en el que la razón de resina epoxídica con respecto a agente de curado es de entre aproximadamente 100 partes de resina epoxídica con respecto a 200 partes de agente de curado, y de 100 partes de resina epoxídica con respecto a 20 partes de agente de curado.

10 25. Producto de reacción según la reivindicación 20, en el que la resina epoxídica comprende EPON® 828 o cualquier otro diglicidil éter de bis-fenol A con un peso equivalente de aproximadamente 185 a aproximadamente 190, y el agente de curado comprende la siguiente estructura, o sus isómeros:



15 26. Producto de reacción según la reivindicación 20, en el que la razón de la EPON® 828 o cualquier otro diglicidil éter de bis-fenol A con un peso equivalente de aproximadamente 185 a aproximadamente 190, con respecto al agente de curado es de aproximadamente 100 a 32.

20 27. Producto de reacción según la reivindicación 20, teniendo el producto una temperatura de transición vítrea, T_g , de entre aproximadamente 40°C y 140°C.

25 28. Producto de reacción según la reivindicación 20, teniendo el producto una $T_{máx.}$ durante de entre aproximadamente 50°C y 150°C.

29. Producto de reacción según la reivindicación 20, teniendo el producto una viscosidad formulada antes del curado de entre aproximadamente 1000 cps y 15000 cps.

30 30. Producto de reacción según la reivindicación 20, teniendo el producto una emisión de calor máxima durante el curado de entre aproximadamente 100°C y 250°C.

31. Producto de reacción según la reivindicación 20, teniendo el producto un tiempo de gelificación durante el curado de entre aproximadamente 20 minutos y aproximadamente 200 minutos.