(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 541 859**

(51) Int. CI.:

C08G 65/325 (2006.01)
C08G 73/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2011 E 11764891 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2614103**

(54) Título: **Poliéteraminas, composiciones que incluyen poliéteraminas, y métodos de preparación**

(30) Prioridad:

10.09.2010 US 381453 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.07.2015

(73) Titular/es:

INVISTA TECHNOLOGIES S.A R.L. (100.0%)
Kreuzackerstrasse 9
9000 St. Gallen, CH

(72) Inventor/es:

AMEY, RONALD, L.

(74) Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

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).

Poliéteraminas, composiciones que incluyen poliéteraminas, y métodos de preparación

Descripción

ANTECEDENTES

Otros han dirigido la tecnología hacia copolímeros de bloque de óxido de etileno (OE)-tetrahidrofurano (THF) terminados en amina, o poliéteraminas de bloque, preparadas por el desplazamiento por amoniaco de grupos cloro terminales sobre el bloque α,ω-dicloro-poli(óxido de alquileno). Sin embargo, esa tecnología tiene desventajas significativas porque la preparación usa reactivos caros en la reacción de cloración, crea un material de alimentación clorado y produce HCl como subproducto, que requiere manipulación especial, equipo de proceso hecho de materiales de construcción caros y etapas de tratamiento especiales para la eliminación de subproductos. La tecnología también incluye el uso de poliéteraminas en la formación de copolímeros de bloque con ácido adípico y hexametilendiamina y la posterior formación de fibras de poliamida.

Otras tecnologías mencionan la presencia de más del 3 % de grupos terminales de amina secundaria en el copolímero para aplicaciones de fibras.

Aún otra tecnología se refiere a un compuesto de diamina poli(oxibutileno)poli(oxietileno), además de un uso para el mismo como aditivo para combustibles en motores de transporte. Bajo algunas condiciones, el uso de óxido de 1,2-butileno como material de partida puede proporcionar un segmento ramificado en el esqueleto del co-polímero después de la etapa de aminación.

Sigue existiendo la necesidad de tecnología que venza y/o proporcione otras ventajas no presentes en las tecnologías previamente desveladas.

RESUMEN

Las realizaciones de la presente divulgación incluyen poliéteraminas, métodos de preparación de poliéteramina, métodos de uso de poliéteramina, y similares.

La presente invención proporciona una composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno) que tiene aproximadamente del 25 a aproximadamente el 75 % en moles de unidades de oxietileno, en la que los grupos terminales de amina del copolímero comprenden más del 90 % de grupos de amina primaria.

Una realización de la composición, entre otras, incluye una composición de poliéteramina según la fórmula II:

$$-((OCH_2CH_2)_a(OCH_2CH_2CH_2CH_2)_b)_cNH_2,$$

en la que: a y b son cada uno número enteros iguales a o superiores a 1; la relación de a/b es de aproximadamente 0,33 a aproximadamente 3,0; c es un número entero igual a o superior a 2; y el valor promedio de c es de aproximadamente 4 a aproximadamente 26, en la que los grupos terminales de amina de la composición de poliéteramina según la fórmula II comprenden más del 90 % de grupos de amina primaria.

La invención también proporciona un método de preparación de una composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno) que, entre otros, incluye la aminación reductora de un poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol en presencia de amoniaco, hidrógeno y un catalizador de aminación reductora a una temperatura de 150 ºC a 300 ºC y una presión total de 10.400 kPa (1500 psig) a 27.700 kPa (4000 psig).

Una realización del método de preparación de una composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno), entre otros, incluye: hidrogenar un poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol a una temperatura de aproximadamente 150 ºC a aproximadamente 300 ºC y una presión total de aproximadamente 1500 psig a aproximadamente 4000 psig (aproximadamente 10.400 kPa a aproximadamente 27.700 kPa) en presencia de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 150:1 de relación molar de amoniaco con respecto a poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol y un catalizador de aminación reductora dando un copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno); y recuperar el copolímero al azar de α,ω-diamino poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno).

La invención también proporciona un agente de curado de resina epoxi, que incluye una composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno) de la invención.

La invención también proporciona un método de curar una resina epoxi que comprende poner en contacto la resina epoxi con la poliéteramina de la invención.

La invención también proporciona un método de preparación de una poliurea, que comprende poner en contacto un

poliisocianato con la poliéteramina de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados tienen el mismo significado que comúnmente es entendido por un experto habitual en la materia a la que pertenece la presente divulgación. Aunque también puede usarse cualquier método y material similar o equivalente a aquellos descritos en la práctica o prueba de la presente divulgación, ahora se describen los métodos y materiales preferidos.

La citación de cualquier publicación es para su divulgación antes de la fecha de presentación y no debe interpretarse una admisión de que la presente divulgación no tenga derecho a preceder tal publicación en virtud de la divulgación previa. Además, las fechas de publicación proporcionadas podrían ser diferentes de las fechas de publicación reales que pueden necesitar ser confirmadas independientemente.

Como será evidente para aquellos expertos en la materia tras la lectura la presente divulgación, cada una de las realizaciones individuales descritas e ilustradas tiene componentes y características discretas que pueden separarse fácilmente de o combinarse con las características de cualquiera de las otras varias realizaciones sin apartarse del alcance de la invención definida por las reivindicaciones. Cualquier método citado puede llevarse a cabo en el orden de acontecimientos citado o en cualquier otro orden que sea lógicamente posible.

Las realizaciones de la presente divulgación emplean, a menos que se indique lo contrario, técnicas de química, y similares, que están dentro de la experiencia de la materia. Tales técnicas se explican completamente en la bibliografía.

A menos que se indique lo contrario: partes son partes en peso, concentración en % es % en peso, temperatura es en ºC y la presión es en atmósferas. Las presiones informadas en libras por pulgada cuadrada manométricas (psig) incluyen la presión de una atmósfera (14,7 libras por pulgada cuadrada). Una atmósfera es equivalente a 14,7 libras por pulgada cuadrada absoluta o 0 libras por pulgada cuadrada manométricas. Temperatura y presión estándar se definen como 25 ºC y 1 atmósfera.

Debe entenderse que, a menos que se indique lo contrario, la presente divulgación no se limita a materiales, reactivos, materiales de reacción, procesos de fabricación o similares particulares, ya que tales pueden variar. También debe entenderse que la terminología usada es para fines de describir realizaciones particulares solo, y no pretende ser limitante. También es posible en la presente divulgación que las etapas puedan ser ejecutadas en secuencia diferente en la que esto sea lógicamente posible.

Como se usa en el presente documento, para tanto la memoria descriptiva como las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular “un”, “una”, “el” y “la” incluyen referentes plurales, a menos que el contexto dicte claramente de otro modo. Así, por ejemplo, referencia a “un soporte” incluye una pluralidad de soportes. En esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a varios términos que debe definirse que tienen los siguientes significados, a menos que una intención contraria sea evidente.

Discusión

Las realizaciones de la presente divulgación incluyen poliéteraminas, métodos de preparación de la poliéteramina, métodos de uso de la poliéteramina, y similares. Las realizaciones de la presente divulgación proporcionan métodos para preparar una poliéteramina, un copolímero al azar de óxido de etileno (OE) y tetrahidrofurano (THF) terminado en amina, por una aminación reductora del material de partida de copolímero de glicol con hidrógeno y amoniaco en contacto con un catalizador adecuado. La poliéteramina puede tener aproximadamente del 25 a aproximadamente el 75 % en moles de unidades de OE y/o puede tener más del 90 % de grupos terminales de amina primaria. A diferencia de otras tecnologías, las poliéteraminas de la presente divulgación tienen grupos terminales de amina secundaria muy bajos (es decir, grupos terminales de amina primaria muy altos) y se desearían para el curado de resina epoxi y para la preparación de poliureas y poliuretanos. Además, otras tecnologías no usan tetrahidrofurano (THF), en las que el uso de THF es ventajoso porque no proporciona segmento ramificado en el co-polímero formado usando THF. Además, realizaciones de la presente divulgación proporcionan un método rentable para la preparación de poliéteraminas descrita en el presente documento.

Una realización de la presente divulgación incluye una poliéteramina que contiene predominantemente extremos de amina primaria sin impedir que pueden conferir menor viscosidad a sistemas de agentes de curado y aumentar la flexibilidad y dureza cuando se usa en el curado, reticulación y endurecimiento de resinas epoxi.

En una realización, la poliéteramina tiene de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 75 % en moles de unidades de OE y más del 90 % de grupos terminales de amina primaria. En una realización, la poliéteramina puede ser una composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno) que tiene de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 75 % en moles de unidades de oxietileno.

Realizaciones de las poliéteraminas o diaminas de poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno) pueden derivarse de la aminación reductora de un copolímero al azar de óxido de etileno (OE) y tetrahidrofurano (THF). En una realización, los copolímeros son un poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol al azar y pueden derivarse de la copolimerización al azar de óxido de etileno (OE) y tetrahidrofurano (THF).

En una realización, el poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol puede representarse estructuralmente como la fórmula I:

$$H((OCH_2CH_2)_a(OCH_2CH_2CH_2CH_2)_b)_cOH$$

en la que a y b pueden ser cada uno independientemente números enteros iguales a o superiores a 1, la relación de a/b puede ser aproximadamente 0,33 a aproximadamente 3,0 y c puede ser un número entero igual o superior a 2, y el valor promedio de c puede ser aproximadamente 4 a aproximadamente 26. En una realización, los glicoles de la fórmula I pueden tener un peso molecular promedio en número de aproximadamente 500 a aproximadamente 3000 daltons, aproximadamente 1000 a aproximadamente 2500 daltons, o aproximadamente 1500 a aproximadamente 2500 daltons. En una realización, los glicoles de la fórmula I pueden tener de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 75 % en moles de unidades de oxietileno, aproximadamente 30 a aproximadamente 65 % en moles de unidades de oxietileno, o aproximadamente el 40 a aproximadamente el 55 % en moles de unidades de oxietileno.

Una realización de la poliéteramina se representa estructuralmente como la fórmula II:

$$-((OCH_2CH_2)_a(OCH_2CH_2CH_2CH_2)_b)_cNH_2$$

en la que a y b son cada uno número enteros iguales a o superiores a 1, la relación de a/b es de aproximadamente 0,33 a aproximadamente 3,0 y c es un número entero igual o superior a 2, y el valor promedio de c es de aproximadamente 4 a aproximadamente 26.

En una realización, la diamina de poliéteramina (poliéteramina de fórmula II o composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)) puede tener un peso molecular promedio en número de aproximadamente 500 a aproximadamente 3000 daltons o aproximadamente 1000 a aproximadamente 2500 daltons.

En una realización, la diamina de poliéteramina (poliéteramina de fórmula II o composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)) puede tener de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 75 % en moles de unidades de oxietileno, aproximadamente el 30 a aproximadamente el 65 % en moles, o aproximadamente el 40 a aproximadamente el 55 % en moles.

En una realización, los grupos terminales de amina de la diamina de poliéteramina (poliéteramina de fórmula II o composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)) pueden tener más de aproximadamente el 85 % de grupos de amina primaria, más de aproximadamente el 90 % de grupos de amina primaria, o más de aproximadamente el 95 % de grupos de amina primaria.

En una realización, los grupos terminales de amina de la diamina de poliéteramina (poliéteramina de fórmula II o composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)) pueden tener grupos terminales de amina que son inferiores a aproximadamente el 15 % de grupos de amina secundaria, inferiores a aproximadamente el 10 % de grupos de amina secundaria, o inferiores a aproximadamente el 5 % de grupos de amina secundaria.

En una realización, la diamina de poliéteramina (poliéteramina de fórmula II o composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)) puede tener un índice de polidispersidad del copolímero al azar de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 o aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,3.

En una realización, la diamina de poliéteramina (poliéteramina de fórmula II o composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)) puede tener una combinación de las características que se han descrito anteriormente (por ejemplo, peso molecular promedio en número, % en moles de unidades de oxietileno, grupos de amina primaria, grupos terminales de amina y el índice de polidispersidad del copolímero al azar).

En algunos casos de la presente divulgación, el glicol de fórmula I puede convertirse en poliéteramina (poliéteramina de fórmula II o composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)) por aminación reductora en presencia de amoniaco, hidrógeno y un catalizador a una temperatura y presión elevadas.

En una realización, la composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno) puede prepararse por aminación reductora de un poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol en presencia de amoniaco, hidrógeno y un catalizador de aminación reductora a una temperatura elevada de 150 ºC a 300 ºC y

presión total elevada de 10.400 kPa (1500 psig) a 27.700 kPa (4000 psig). En una realización, la relación molar de amoniaco con respecto a poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol puede ser superior a la cantidad estequiométrica de amoniaco requerida para la conversión completa de extremos de hidroxilo en extremos amina.

El método de aminación reductora se lleva a cabo eficazmente en un sistema de catalizador en suspensión o en un sistema de lecho fijo, en el que el último puede operarse en tanto un modo de lecho de goteo como de lecho inundado.

Los catalizadores de aminación reductora pueden incluir catalizadores de cobalto o de níquel, que pueden estar presentes como catalizadores soportados, el material de soporte puede ser sílice, alúmina, o sílice-alúmina, o los llamados catalizadores metálicos esqueléticos, tipificados por catalizadores de cobalto o de níquel tipo Raney®. Los catalizadores de cobalto o de níquel también pueden contener otros metales, por ejemplo, cobre, cromo o molibdeno, como promotores para la reacción de aminación reductora.

Las fuentes de hidrógeno pueden ser hidrógeno molecular, corrientes de gas que contienen altas concentraciones de hidrógeno (por ejemplo, superiores a aproximadamente el 80 % en moles de hidrógeno) y mezclas de gas que contienen hidrógeno y otros compuestos gaseosos que son inertes en la reacción de aminación reductora, tales como nitrógeno, argón o helio.

Un exceso de amoniaco (por encima del equivalente molar requerido para la conversión completa de extremos hidroxilo en extremos amina) es eficaz para promover una alta conversión de grupos terminales hidroxilo y para una alta selectividad por la formación de aminas primarias. La cantidad de amoniaco puede incluir una relación molar de amoniaco con respecto al poliéterglicol de partida de 10:1 o superior, por ejemplo aproximadamente 30:1 a aproximadamente 150:1, aproximadamente 30:1 a aproximadamente 100:1, o aproximadamente 30:1 a aproximadamente 60:1.

Las condiciones para la aminación reductora pueden incluir una temperatura de aproximadamente 150 ºC a aproximadamente 300 ºC (por ejemplo, aproximadamente 170 ºC a aproximadamente 220 ºC o aproximadamente 190 ºC a aproximadamente 210 ºC) y una presión total (incluyendo presión de vapor de amoniaco e hidrógeno) de aproximadamente 1500 psig a aproximadamente 4000 psig (aproximadamente 10.400 kPa a aproximadamente 27.700 kPa) o aproximadamente 2500 psig a aproximadamente 3500 psig (aproximadamente 17.235 kPa a aproximadamente 24.132 kPa).

Los copolímeros o poliéteraminas de OE-THF terminados en amina de la presente divulgación pueden usarse como agentes de curado, reticuladores o endurecedores, en forma de la polieteramina pura, como mezclas con otras aminas, o como los llamados aductos de la poliéteramina con una resina de epoxi, en la que estos agentes de curado de amina se usan para curar, reticular o endurecer resinas epoxi cuyas aplicaciones incluyen, por ejemplo, recubrimientos, adhesivos o materiales compuestos.

Las mezclas de las poliéteraminas de la presente divulgación con otras poliaminas, por ejemplo, polioxipropilenglicoles terminados en amina o, por ejemplo, triaminas preparadas haciendo reaccionar óxido de propileno con un iniciador de triol, seguido de la aminación de grupos hidroxilo terminales, son las más deseables, ya que esas mezclas permiten equilibrar las propiedades del proceso y de rendimiento en el artículo curado final.

En una realización, las poliéteraminas de la presente divulgación pueden contener grupos de di-amina primaria sin impedir, que pueden conferir curado más rápido a la formulación de resina epoxi que el que puede obtenerse usando polioxipropilenglicoles terminados en amina, por ejemplo, polipropilenglicoles terminados en amina tales como aquellas aminas de la serie D comercializadas bajo la marca registrada JEFFAMINE®. Las poliéteraminas pueden conferir menor viscosidad a sistemas de agentes de curado que aquellos derivados de agentes de curado de politetrametilenglicol terminados en amina, y también pueden proporcionar un buen equilibrio de propiedades de rendimiento y de procesamiento, especialmente en aplicaciones en materiales compuestos, con elevada flexibilidad, dureza y resistencia a la fractura, a la vez que reducen la propagación de fisuras.

El agente de curado de amina puede combinarse con una resina epoxi, que es un compuesto de poliepoxi que contiene aproximadamente 2 o más grupos 1,2-epoxi por molécula. Tales epóxidos se describen en Y. Tanaka, “Synthesis and Characteristics of Epoxides”, en C. A. May, Ed., Epoxy Resins Chemistry and Technology (Marcel Dekker 1988). Ejemplos de resinas epoxi comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, EPON® 825 (Hexion), EPON® 826 (Hexion), D.E.R.® 383 (Dow).

Otras aplicaciones de las poliéteraminas de la presente divulgación pueden incluir su uso en la preparación de poliureas y poliuretanos, particularmente para su uso en procesos de RIM o espray, que pueden usarse para preparar coladas, recubrimientos, adhesivos o sellantes.

Otra aplicación de las poliéteraminas de la presente divulgación incluye su uso en la preparación de copoli(éter-amidas) que pueden usarse, por ejemplo, para preparar elastómeros de poliamida termoplásticos adecuados para formar artículos moldeados elásticos tales como fibras con capacidad de teñido mejorada.

Las poliaminas poli(oxialquileno) (también llamadas poliéteraminas o poliéteres terminados en amina) se han informado previamente como agentes de curado (endurecedores, reticulantes) para diversas resinas epoxi en aplicaciones tales como recubrimientos, adhesivos y materiales compuestos. Véase, por ejemplo, the Huntsman Technical Bulletin, JEFFAMINE® Amines as Curing Agents for Epoxy Resins in Composites.

Los copolímeros de OE-THF terminados en amina de la presente divulgación pueden usarse como novedosos agentes de curado para resinas epoxi, en la preparación de poliureas y poliuretanos, y en la preparación de copoli(éter-amidas).

MÉTODOS DE PRUEBA

Los copolímeros de OE-THF terminados en amina de la presente divulgación se caracterizan por técnicas analíticas que incluyen valoración de los grupos terminales de amina con ácidos normalizados, por ejemplo, usando el Método de prueba ASTM D2074-07 [2007; Métodos de prueba estándar para valores totales de amina primaria, secundaria, y terciaria de aminas grasas por el método alternativo del indicador].

Los métodos de espectroscopía de IR y espectroscopía de RMN ^{13}C como son conocidos para el experto en la materia se usan según se necesite.

Se usan cromatografía de gases (CG) y RMN de protones (resonancia magnética nuclear) para caracterizar y para analizar productos de reacción del modo conocido para el experto.

Todos los análisis de cromatográfica de gases (CG) pueden realizarse usando un AGILENT TECHNOLOGIES 6890 equipado con columnas AGILENT DB-5 o DB-1701, gas portador de helio (He) y detectores de ionización de llama.

Todos los análisis de RMN pueden realizarse usando un espectrómetro VARIAN, Inc. 500-MR (imán a 500 MHz) o 600-MR (imán a 600 MHz) y software.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se exponen de manera que se proporcione a aquellos expertos habituales en la materia de una divulgación y descripción completa de cómo realizar los métodos y usar las composiciones y compuestos desvelados y reivindicados. Se han hecho esfuerzos para garantizar la exactitud con respecto a números (por ejemplo, cantidades, temperatura, etc.), pero deben tenerse en cuenta algunos errores y desviaciones.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar realizaciones de la presente divulgación. Los ejemplos no pretenden limitar el alcance de la presente divulgación y no deben interpretarse así.

Ejemplo 1 - Preparación de poliéteramina por aminación reductora de un co-polímero de OE-THF, MW de aproximadamente 2050

Se carga un autoclave con agitación de 300 cc con una mezcla de 60,0 g del copolímero al azar de OE-THF (49 % en moles de OE), MW = 2060 y 10,0 g de catalizador de cobalto Raney® 2724, que se lava (con agua DI hasta que el agua de lavado es neutra) y se seca. El autoclave se purga con nitrógeno, se cierra y se añaden 25 g de amoniaco al autoclave. Se pone en marcha el agitador y funciona a 1000 rpm, y se añade hidrógeno al autoclave dando una presión interna inicial de aproximadamente 650 psi manométricas (psig) a temperatura ambiente. El autoclave se calienta a 190 ºC y se añade hidrógeno hasta que la presión interna del autoclave sea aproximadamente 2500 psig. La mezcla se agita y se calienta durante al menos 7 h, entonces se enfría el autoclave a temperatura ambiente, se ventila a presión atmosférica y se añaden 200 ml de THF para disolver el producto. La mezcla de producto se filtra para eliminar el catalizador y el filtrado de THF se arrastra a vacío dando el producto de poliéteramina deseado. El producto de poliéteramina contiene >90 % de grupos terminales de amina primaria.

Ejemplo 2 - Preparación de poliéteramina por aminación reductora de un co-polímero de OE-THF, MW de aproximadamente 2050

Se carga un autoclave con agitación de 300 cc con una mezcla de 50,0 g del copolímero al azar de OE-THF (49 % en moles de OE), MW = 2049 y 10,0 g de catalizador de cobalto Johnson Matthey HTC Co 2000 finamente molido, que contiene aproximadamente 25 % de cobalto/óxido de cobalto y aproximadamente 75 % de óxido de aluminio. El autoclave se purga con nitrógeno, se cierra y se añaden 25 g de amoniaco al autoclave. Se pone en marcha el agitador y funciona a 1000 rpm, y se añade hidrógeno al autoclave dando una presión interna inicial de aproximadamente 650 psi manométricas (psig) a temperatura ambiente. El autoclave se calienta a 200 ºC y se añade hidrógeno hasta que la presión interna del autoclave sea aproximadamente 2500 psig. La mezcla se agita y se calienta durante al menos 8 h, entonces se enfría el autoclave a temperatura ambiente, se ventila a presión atmosférica y se añaden 200 ml de THF para disolver el producto. La mezcla de producto se filtra para eliminar el catalizador y el filtrado de THF se arrastra a vacío dando el producto de poliéteramina deseado. El producto de poliéteramina contiene >90 % de grupos terminales de amina primaria.

Ejemplo 3 - Preparación de poliéteramina por aminación reductora de un co-polímero de OE-THF, MW de aproximadamente 2500

Se carga un autoclave con agitación de 300 cc con una mezcla de 60,0 g del copolímero al azar de OE-THF (37 % en moles de OE), MW = 2539 y 10,0 g de catalizador de cobalto Raney® 2724, que se lava (con DI agua hasta que el agua de lavado es neutra) y se seca. El autoclave se purga con nitrógeno, se cierra y se añaden 25 g de amoniaco al autoclave. Se pone en marcha el agitador y funciona a 1000 rpm, y se añade hidrógeno al autoclave dando una presión interna inicial de aproximadamente 650 psig a temperatura ambiente. El autoclave se calienta a 190 ºC y se añade hidrógeno hasta que la presión interna del autoclave sea aproximadamente 2500 psig. La mezcla se agita y se calienta durante al menos 7 h, entonces se enfría el autoclave a temperatura ambiente, se ventila a presión atmosférica y se añaden 200 ml de THF para disolver el producto. La mezcla de producto se filtra para eliminar el catalizador y el filtrado de THF se arrastra a vacío dando el producto de poliéteramina deseado. El producto de poliéteramina contiene >90 % de grupos terminales de amina primaria.

Ejemplo 4 - Resina de curado epoxi con la poliéteramina del Ejemplo 1, mezclada con el agente de curado comercial la triamina JEFFAMINE® T-403 (Huntsman)

Se mezclan 6,2 g de poliéteramina, Ejemplo 1, peso equivalente de hidrógenos de amina = 515, con 46 g de triamina JEFFAMINE® T-403, peso equivalente de hidrógenos de amina = 81, y la mezcla de agentes de curado de amina se mezcla con 100 g de resina epoxi líquida, peso equivalente de epóxido = 179, se cuelan en una muestra de prueba de “perro hueso” estándar y se cura a 80 ºC durante dos horas y 125 ºC durante tres horas. La muestra de prueba muestra elevada resistencia a la flexión y elevada resistencia a la fractura en comparación con una muestra de prueba preparada por el mismo procedimiento usando una mezcla comparativa de agente de curado de diamina JEFFAMINE® D-2000 y triamina JEFFAMINE® T-403.

Aunque se han desvelado diversos aspectos y realizaciones, otros aspectos y realizaciones serán evidentes para aquellos expertos en la materia. Los diversos aspectos y realizaciones se desvelan para fines de ilustración y no pretenden ser limitantes, estando indicado el alcance verdadero por las siguientes reivindicaciones.

Debe observarse que relaciones, concentraciones, cantidades y otros datos numéricos pueden expresarse en un formato de intervalo. Debe entenderse que un formato de intervalo tal se usa por comodidad y brevedad, y así, debe interpretarse de una manera flexible para incluir no solo los valores numéricos explícitamente citados como los límites del intervalo, sino también para incluir todos los valores numéricos individuales o sub-intervalos englobados dentro de ese intervalo como si cada valor numérico y sub-intervalo se citara explícitamente. Para ilustrar, un intervalo de concentración de “aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 %” debe interpretarse que incluye no solo la concentración explícitamente citada de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso, sino también las concentraciones individuales (por ejemplo, 1 %, 2 %, 3 % y 4 %) y los sub-intervalos (por ejemplo, 0,5 %, 1,1 %, 2,2 %, 3,3 % y 4,4 %) dentro del intervalo indicado. El término “aproximadamente” puede incluir ±1 %, ±2 %, ±3 %, ±4 %, ±5 %, ±8 % o ±10 %, del (de los) valor(es) numérico(s) que se modifican(n). Además, la expresión “aproximadamente 'x' a 'y'” incluye “aproximadamente 'x' a aproximadamente 'y'”.

Reivindicaciones

1. Una composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno) que comprende 25 al 75 % en moles de unidades de oxietileno, en la que los grupos terminales de amina del copolímero comprenden más del 90 % de grupos de amina primaria.

2. Una composición, que comprende una composición de poliéteramina de la reivindicación 1 según la fórmula II:

$$-((OCH_2CH_2)_a(OCH_2CH_2CH_2CH_2)_b)_cNH_2 \qquad \text{(fórmula II)}$$

en la que:

a. a y b son cada uno número enteros iguales a o superiores a 1;
b. la relación de a/b es 0,33 a 3,0;
c. c es un número entero igual a o superior a 2; y
d. el valor promedio de c es 4 a 26;
en la que los grupos terminales de amina de la composición de poliéteramina según la fórmula II comprenden más del 90 % de grupos de amina primaria.

3. La composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que el índice de polidispersidad del copolímero al azar es 1,5 a 2,5.

4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 3000 daltons.

5. La composición de la reivindicación 4 que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 2500 daltons.

6. Un método de preparación de una composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno) en el que los grupos terminales de amina del copolímero comprenden más del 90 % de grupos de amina primaria, comprendiendo el método la aminación reductora de un poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol en presencia de amoniaco, hidrógeno y un catalizador de aminación reductora a una temperatura de 150 ºC a 300 ºC y una presión total de 10.400 KPa (1500 psig) a 27.700 KPa (4000 psig).

7. El método de las reivindicaciones 6, en el que el catalizador de aminación comprende cobalto, níquel o mezclas de cobalto/níquel.

8. El método de la reivindicación 7, en el que el catalizador de aminación comprende además promotores de metal.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la relación molar de amoniaco con respecto a poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol es mayor que la cantidad estequiométrica de amoniaco requerida para la conversión completa de los extremos de hidroxilo en extremos de amina.

10. El método de la reivindicación 9, en el que la relación molar de amoniaco con respecto a poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol es 10:1 a 150:1.

11. El método de la reivindicación 10, en el que la relación molar de amoniaco con respecto a poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol es 30:1 a 150:1.

12. Un método de preparación de una composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno), comprendiendo el método:

a. hidrogenar un poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol a una temperatura de 150 ºC a 300 ºC y una presión total de 1500 psig a 4000 psig en presencia de 10:1 a 150:1 de relación molar de amoniaco con respecto a poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno)glicol y un catalizador de aminación reductora para formar un copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno); y
b. recuperar el copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno).

13. Un agente de curado de resina epoxi, que comprende la composición de copolímero al azar de α,ω-diamino-poli(éter de oxietileno-co-oxitetrametileno) de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

14. Un método de curado de una resina epoxi, que comprende poner en contacto la resina epoxi con la poliéteramina de la reivindicación 13.

15. Un método de preparación de una poliurea, que comprende poner en contacto un poliisocianato con la poliéteramina de la reivindicación 1 a 5.