

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 013**

51 Int. Cl.:

C07D 265/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2012 PCT/US2012/047905**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2013 WO13022595**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2012 E 12821439 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2742031**

54 Título: **Método para producir compuestos de benzoxazina**

30 Prioridad:

11.08.2011 US 201161522348 P

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

10.07.2017

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS AMERICAS
LLC (100.0%)
10003 Woodloch Forest Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**WANG, DONG y
KINCAID, DEREK, SCOTT**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 623 013 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).

MÉTODO PARA PRODUCIR COMPUESTOS DE BENZOXAZINA**DESCRIPCIÓN****5 Campo de la invención**

Esta divulgación se refiere a un método para producir compuestos de benzoxazina a partir de un compuesto fenólico, un compuesto de aldehído y un compuesto de amina en presencia de un sistema de disolventes que contiene un disolvente apolar y un disolvente aprótico polar.

10

Antecedentes de la invención

Los compuestos de benzoxazina pueden sintetizarse haciendo reaccionar un fenol con una amina y un aldehído en presencia o ausencia de un disolvente. El producto de benzoxazina se aísla entonces de la disolución de reacción mediante evaporación o precipitación del producto de la disolución por medio de un mal disolvente.

15

En la publicación de patente estadounidense n.º 2010/0210810, se da a conocer un procedimiento para preparar benzoxazinas de alto peso molecular que incluye hacer reaccionar un fenol bifuncional con una diamina y un aldehído en un sistema de disolventes mixto que contiene un disolvente no polar aromático y un alcohol. El agua de condensación se evapora entonces posteriormente y puede recuperarse la benzoxazina de la mezcla de reacción mediante precipitación o secado por pulverización.

20

La publicación de patente estadounidense n.º 2009/0270615 da a conocer un procedimiento mediante el cual se producen benzoxazinas a partir de un fenol, una amina primaria y un aldehído en presencia de un éster de alquilo. El éster de alquilo se retira entonces posteriormente a temperaturas moderadamente bajas.

25

En un procedimiento dado a conocer en la patente estadounidense n.º 7.041.772, se hace reaccionar un fenol con una amina primaria y un aldehído en un disolvente orgánico seleccionado de un alcohol, cetona, etilenglicol y disolvente de tipo aromático. El agua de condensación y el disolvente orgánico se retiran entonces posteriormente del sistema con calor y presión reducida para producir una benzoxazina.

30

La publicación de patente estadounidense n.º 2009/0054614 enseña un procedimiento en el que se hace reaccionar un fenol específico con una diamina aromática específica y un aldehído opcionalmente en presencia de un disolvente aromático, halogenado o de éter para producir una dihidrobenzoxazina. Se añade posteriormente metanol para precipitar el producto de dihidrobenzoxazina de la disolución, y entonces se seca el precipitado para formar el producto de dihidrobenzoxazina.

35

La publicación de patente estadounidense n.º 2009/0187003 también da a conocer un procedimiento para obtener una dihidrobenzoxazina a partir de un fenol aromático, una diamina alifática y un aldehído en presencia de un disolvente aromático, halogenado o de éter. Se precipita la benzoxazina de la disolución usando un mal disolvente y luego se seca.

40

El documento WO 03/011931 describe la preparación de benzoxazinas a partir de un polifenol, un aldehído, una poliamina aromática y una monoamina primaria aromática como elemento de ocupación de extremos en una mezcla tolueno/acetato de etilo.

45

El documento US 2004/0068084 da a conocer un método para preparar monómeros de benzoxazina haciendo reaccionar un compuesto fenólico, una amina y un aldehído en un disolvente hidrocarbonado. El uso de disolventes hidrocarbonados inhibe la aglomeración que puede producirse durante síntesis convencionales cuando se aplican disolventes próticos polares.

50

El documento JP 2005-213301 enseña un método para la producción de resinas de benzoxazina mediante la reacción de fenoles, aminas y formaldehído en disolventes apróticos como hidrocarburos aromáticos, cetonas y ésteres.

55

Un método para producir una resina de benzoxazina haciendo reaccionar un fenol bifuncional, una diamina y un aldehído en un disolvente mixto de un disolvente no polar aromático y un alcohol se describe en el documento US 2010/210810.

60

El documento US 2010/204385 da a conocer la preparación de una benzoxazina mediante la adición posterior de una disolución de una diamina en tolueno y una disolución de bisfenol A en acetato de etilo a una disolución de paraformaldehído en tolueno.

65

Finalmente, la patente estadounidense n.º 5.543.516 enseña un método sin disolvente para preparar benzoxazinas a partir de un fenol, una amina primaria y un aldehído.

Los procedimientos conocidos para producir benzoxazinas no están exentos, sin embargo, de dificultades. Por ejemplo, habitualmente lleva un tiempo relativamente mayor que el deseado llevar a cabo la reacción y separar la benzoxazina del disolvente y el agua de condensación. Además, algunos de los disolventes usados en la síntesis son tóxicos mientras que otros solo pueden retirarse en condiciones de elevada temperatura produciendo degradación y/o polimerización prematura de algunos compuestos de benzoxazina. Además, cuando se retiran el agua de condensación y el disolvente a presión significativamente reducida, la temperatura de la disolución de reacción cae abruptamente produciendo que la viscosidad de la disolución aumente haciendo el procesamiento adicional y el uso extremadamente difíciles.

A pesar del estado de la tecnología, sería deseable proporcionar métodos alternativos para producir benzoxazinas mediante los cuales se obtengan fácilmente las benzoxazinas como sólido en polvo con contenido en disolvente residual bajo y produciéndose gelificación sustancialmente reducida o ausencia de la misma durante su producción.

Sumario de la invención

La presente divulgación proporciona un método para producir un compuesto de benzoxazina. En una realización, el compuesto de benzoxazina se produce mediante las etapas de

(a) preparar una disolución de reacción que contiene (i) reactivos que incluyen un compuesto fenólico, una amina difuncional, un compuesto de aldehído, y (ii) un sistema de disolventes que incluye un disolvente apolar y un disolvente aprótico polar seleccionado de dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, hexametilfosforamida, N-metil-2-pirrolidona, acetonitrilo y mezclas de los mismos;

(b) exponer la disolución de reacción a una temperatura de entre 40°C y 150°C y una presión de entre presión atmosférica y 689 kPa;

(d) retirar el disolvente apolar de la disolución de reacción tras la finalización de la reacción; y

(e) precipitar el compuesto de benzoxazina de la disolución de reacción poniendo en contacto la disolución de reacción con un mal disolvente seleccionado de agua y alcoholes.

Una vez formado, puede precipitarse el compuesto de benzoxazina de la disolución de reacción y secarse para formar un compuesto de benzoxazina en forma de polvo que, en una realización, está sustancialmente libre de disolvente.

En otra realización, se proporciona un método para producir un compuesto de benzoxazina mediante las etapas de:

(a) preparar una disolución de reacción que contiene (i) reactivos que comprenden un compuesto fenólico, una amina difuncional, un compuesto de aldehído, y (ii) un sistema de disolventes que incluye un disolvente apolar y opcionalmente un disolvente aprótico polar seleccionado de dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, hexametilfosforamida, N-metil-2-pirrolidona, acetonitrilo y mezclas de los mismos;

(b) exponer la disolución de reacción a una temperatura de entre 40°C y 150°C y una presión de entre presión atmosférica y 689 kPa;

(c) evaporar opcionalmente el agua de condensación producida durante la reacción;

(d) retirar el disolvente apolar de la disolución de reacción tras la finalización de la reacción y poner en contacto la disolución de reacción con un disolvente aprótico polar seleccionado de dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, hexametilfosforamida, N-metil-2-pirrolidona, acetonitrilo y mezclas de los mismos; y

(e) precipitar el compuesto de benzoxazina de la disolución de reacción poniendo en contacto la disolución de reacción con un mal disolvente seleccionado de agua y alcoholes.

El compuesto de benzoxazina puede secarse entonces para formar un compuesto de benzoxazina en forma de polvo que, en una realización, está sustancialmente libre de disolvente.

El compuesto de benzoxazina producido según el método de la presente divulgación puede combinarse con otros componentes para formar una composición de resina termoestable que puede usarse en una variedad de aplicaciones tales como en aplicaciones de recubrimiento, adherencia, laminado e impregnación.

Descripción detallada de la invención

Si aparece en el presente documento, el término “que comprende” y derivados del mismo no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, se dé a conocer el mismo o no en el presente documento. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento a

través del uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, a no ser que se indique lo contrario. En cambio, el término, “que consiste esencialmente en” si aparece en el presente documento, excluye del alcance cualquier enumeración sucesiva de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto los que no son esenciales para el funcionamiento y el término “que consiste de”, si se usa, excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no definido o enumerado específicamente. El término “o”, a no ser que se indique de otro modo, se refiere a los elementos enumerados de manera individual así como en cualquier combinación.

Los artículos “un” y “una” se usan en el presente documento para referirse a uno o a más de uno (es decir a al menos uno) de los objetos gramaticales del artículo. A modo de ejemplo, “un compuesto fenólico” significa un compuesto fenólico o más de un compuesto fenólico. Las expresiones “en una realización,” “según una realización,” y similares, significan generalmente que el rasgo distintivo, estructura o característica particular que sigue a la expresión está incluida en al menos una realización de la presente invención, y puede estar incluida en más de una realización de la presente divulgación. De manera importante, tales expresiones no se refieren necesariamente a la misma realización. Si la memoria descriptiva indica que un componente o rasgo distintivo “podría” o “puede” estar incluido o tener una característica, no se requiere que ese componente o rasgo distintivo particular esté incluido o tenga la característica.

Tal como se usa en el presente documento, “sustancialmente libre de disolvente” quiere decir que una cantidad mínima de disolvente (es decir sistema de disolventes más mal disolvente) o agua, preferiblemente nada, está presente en el compuesto de benzoxazina, excepto por cantidades traza. Preferiblemente cualquier cantidad de este tipo es menos del 2% en peso, más preferiblemente menos del 1,0% en peso, incluso más preferiblemente menos del 0,5% en peso y especialmente menos del 0,25% en peso en relación con el peso total del compuesto de benzoxazina.

El término “disolvente apolar” se refiere a un disolvente que tiene una baja constante dieléctrica (ϵ), preferiblemente menos de 9,5, y no es miscible con agua

El término “disolvente aprótico polar” se refiere a un disolvente polar que no contiene hidrógeno ácido y no actúa como donador de enlaces de hidrógeno.

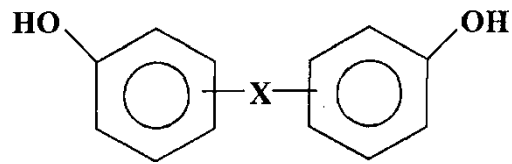
En una realización, la presente divulgación proporciona un método para producir un compuesto de benzoxazina haciendo reaccionar un compuesto fenólico con una amina difuncional y un compuesto de aldehído en un sistema de disolventes que contiene un disolvente apolar y un disolvente aprótico polar. El compuesto de benzoxazina puede recuperarse posteriormente de la disolución de reacción en forma de polvo mediante evaporación y/o precipitación y/o secado. Tal como se usa en el presente documento, el término “forma de polvo” se refiere a un material particulado que es sólido y fluye libremente en condiciones ambientales. Se ha encontrado sorprendentemente que el método de la presente divulgación no solo elimina la gelificación observada a menudo durante el procesamiento del estado de la técnica, sino que también proporciona la producción de compuestos de benzoxazina de diverso peso molecular/estructural, utiliza disolventes que pueden reciclarse fácilmente, y también puede producir un compuesto de benzoxazina recuperado en forma de polvo que está sustancialmente libre de disolvente.

En otra realización, se proporciona un método para producir un compuesto de benzoxazina haciendo reaccionar un compuesto fenólico con una amina difuncional y un compuesto de aldehído en un sistema de disolventes que contiene un disolvente apolar y opcionalmente un disolvente aprótico polar. El compuesto de benzoxazina puede recuperarse entonces posteriormente de la disolución de reacción en forma de polvo mediante la evaporación del disolvente apolar, de manera preferible sustancialmente todo el disolvente apolar, tras la finalización de la reacción, luego la adición de un disolvente aprótico polar a la disolución de reacción antes de la precipitación y/o secado. Se ha encontrado sorprendentemente que la adición del disolvente aprótico polar a la disolución de reacción, tras la finalización de la reacción y la retirada del disolvente apolar permite una eficacia mejorada en la precipitación del compuesto de benzoxazina.

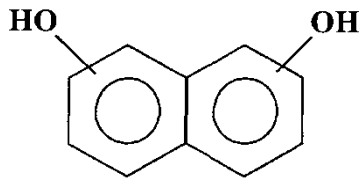
Por tanto, según una realización, el método de la presente divulgación incluye la etapa (a) de preparar una disolución de reacción que contiene (i) reactivos que comprenden un compuesto fenólico, una amina difuncional, un compuesto de aldehído, y (ii) un sistema de disolventes que incluye un disolvente apolar y un disolvente aprótico polar.

En una realización, el compuesto fenólico es un fenol monofuncional. Los ejemplos de fenoles monofuncionales incluyen, pero no se limitan a, fenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, p-terc-butilfenol, p-octilfenol, p-cumilfenol, dodecilfenol, o-fenilfenol, p-fenilfenol, 1-naftol, 2-naftol, m-metoxifenol, p-metoxifenol, m-etoxifenol, dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, xilenol, 2-bromo-4-metilfenol y 2-alilfenol.

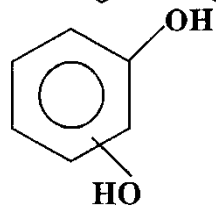
En otra realización, el compuesto fenólico es un fenol bifuncional. Los ejemplos de fenoles bifuncionales incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen una fórmula (1), (2) o (3):



(1)



(2)

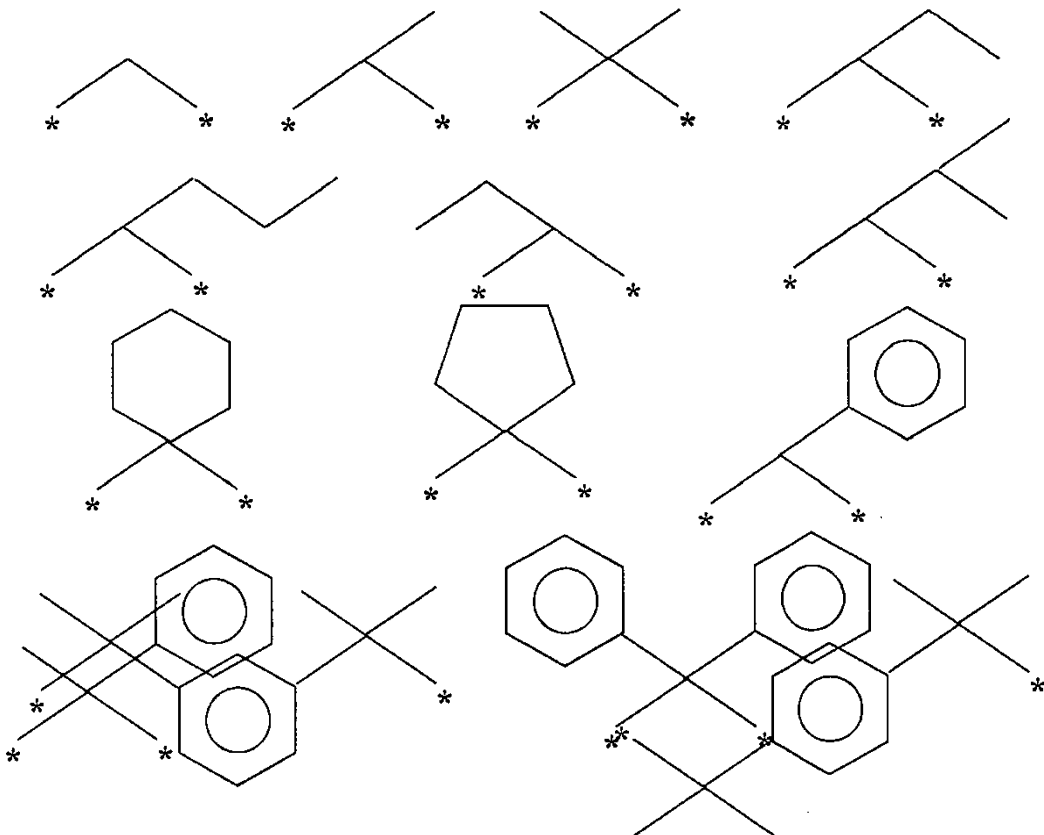


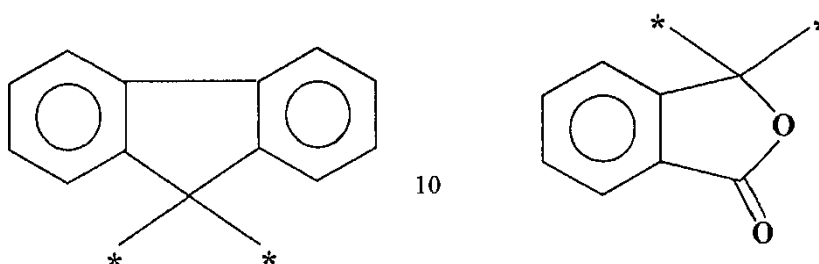
(3)

5 en la que X es un enlace directo, un grupo alifático, un grupo alicíclico o un grupo aromático que puede contener un heteroelemento o grupo funcional. En la fórmula (2), X puede estar unido a una posición orto, posición meta o posición para de cada hidroxilo.

En una realización, X tiene una de las siguientes estructuras:

10





en las que * representa un sitio de unión a un anillo de benceno en la fórmula (2).

5 En aún otra realización, el compuesto fenólico es un fenol polifuncional, tal como, un compuesto de trisfenol, por ejemplo, 1,3,5-trihidroxibenceno, una resina de fenol-novolaca, un copolímero estireno-fenol, una resina fenólica modificada con xileno, una resina fenólica modificada con melanina, una resina fenólica modificada con xilileno o una resina fenólica modificada con bifenileno.

10 En la presente divulgación, los compuesto fenólicos pueden usarse independientemente o en combinación de dos o más.

Los ejemplos de aminas difuncionales incluyen, pero no se limitan a, diaminas aromáticas tales como o-
 15 fenilendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, bencidina, furfurilamina, 1,4-diaminobenceno, 2-aminobencilamina, 4,4'-metilendianilina, 4,4'-metilendi-o-toluidina, 4,4'-diamino difenil éter, 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, 4,4'-[1,3-fenilenbis(1-metil-etiliden)]bisaniлина, 4,4'-[1,4-fenilenbis(1-metil-etiliden)]bisaniлина, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, 2,7-diaminofluoreno, 9,10-diaminofenantreno, 1,4-diaminobenzofenona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminofenilsulfuro y 4,4'-oxidianilina; diaminas alicíclicas tales como 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diaminopiperazina, 3(4),8(9)-
 20 bis(aminometil)tríciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano, 2,5(6)-bis(aminometil)bíciclo[2.2.1]heptano; y diaminas alifáticas tales como 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, 1,14-diaminotetradecano y 1,18-diaminooctadecano.

En una realización adicional, el compuesto de amina es un polidimetilsiloxano funcionalizado con amina o un
 25 copolímero del mismo; un polibutadieno funcionalizado con amina o un copolímero del mismo; o polialilamina.

En la presente divulgación, los compuestos de amina pueden usarse independientemente o en combinación de dos o más.

30 Según otra realización, el compuesto de aldehído puede ser cualquier aldehído, tal como, pero sin limitarse a, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído o butiraldehído, o un derivado de aldehído tal como, pero sin limitarse a, paraformaldehído y polioximetileno, prefiriéndose formaldehído y paraformaldehído. El compuesto de aldehído puede ser también una mezcla de aldehídos y/o derivados de aldehído.

35 En una realización preferida, el compuesto de aldehído es un compuesto que tiene la fórmula QCHO, en la que Q es hidrógeno, un grupo alifático que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, prefiriéndose de 1 a 6 átomos de carbono. Preferiblemente Q es hidrógeno.

40 Según una realización, el sistema de disolventes incluye un disolvente apolar y un disolvente aprótico polar. En otra realización, el sistema de disolventes consiste esencialmente en el disolvente apolar y el disolvente aprótico polar. En todavía otra realización, el sistema de disolventes contiene el disolvente apolar y opcionalmente el disolvente aprótico polar.

45 Los ejemplos de disolventes apolares incluyen, pero no se limitan a, los seleccionados de benceno puro, benceno mixto, tolueno, xileno, etilbenceno, octano, metilciclohexano, butilbenceno, cumeno, mesitileno, clorobenceno, diclorobenceno, o-clorotolueno, n-clorotolueno, p-clorotolueno, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano, tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,1,2-tetracloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el disolvente apolar es tolueno, xileno o una mezcla de los mismos.

50 Los ejemplos de disolventes apróticos polares incluyen, pero no se limitan a, los seleccionados de dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, hexametilfosforamida, N-metil-2-pirrolidona, acetonitrilo y mezclas de los mismos.

55 La proporción de disolvente apolar y disolvente aprótico polar en el sistema de disolventes puede variar. Por tanto, en una realización, el sistema de disolventes puede contener de aproximadamente el 5% en volumen a aproximadamente el 50% en volumen del disolvente aprótico polar, basándose en el volumen total del sistema de

disolventes. En otra realización, el sistema de disolventes puede contener de aproximadamente el 50% en volumen a aproximadamente el 95% en volumen del disolvente apolar, basándose en el volumen total del sistema de disolventes. En todavía otra realización, el sistema de disolventes puede contener desde aproximadamente el 5% en volumen hasta aproximadamente el 50% en volumen del disolvente aprótico polar, basándose en el volumen total del sistema de disolventes, y desde aproximadamente el 50% en volumen hasta aproximadamente el 95% en volumen del disolvente apolar, basándose en el volumen total del sistema de disolventes. En todavía una realización adicional, el sistema de disolventes contiene al menos aproximadamente el 99% en volumen del disolvente apolar y el disolvente aprótico polar, basándose en el volumen total del sistema de disolventes.

Cuando se prepara la disolución de reacción, el compuesto fenólico, el compuesto de aldehído, la amina difuncional y el sistema de disolventes pueden ponerse en contacto o mezclarse en cualquier orden particular. Debido a que la reacción es exotérmica, debe prestarse atención a un aumento abrupto de la temperatura de la disolución de reacción una vez que se han combinado los reactivos. Según una realización, el compuesto fenólico se disuelve en primer lugar en el sistema de disolventes. El compuesto de aldehído se añade entonces posteriormente al sistema, y el sistema se mezcla exhaustivamente. La amina difuncional se añade entonces, en partes o continuamente, para formar la disolución de reacción.

Las cantidades de compuesto fenólico, compuesto de aldehído y amina difuncional usadas para preparar la disolución de reacción pueden variar y dependerán de su naturaleza química, por ejemplo el número de grupos reactivos que toman parte en la reacción. La estequiometría es de la competencia de los familiarizados con la técnica, y las cantidades relativas requeridas de reactivos se seleccionan fácilmente dependiendo de la funcionalidad de los reactivos. Sin embargo, en una realización particular, se usan de aproximadamente 0,5 mol a aproximadamente 1,2 mol del compuesto de amina por mol del compuesto fenólico. En otra realización, se usan aproximadamente de 0,75 mol a 1,1 mol de la amina difuncional por mol del compuesto fenólico. En aún otra realización, se usan aproximadamente de 1,7 mol a aproximadamente 2,3 mol del compuesto de aldehído por mol de la amina difuncional. En todavía otra realización, se usan aproximadamente de 1,8 mol a 2,2 mol del compuesto de aldehído por mol de la amina difuncional. En otra realización, la razón molar del compuesto fenólico con respecto al compuesto de aldehído puede ser de desde aproximadamente 1:3 hasta 1:10, preferiblemente desde aproximadamente 1:4 hasta 1:7, y más preferiblemente desde aproximadamente 1:4,5 hasta 1:5 y la razón molar del compuesto fenólico con respecto a la amina difuncional puede ser de desde aproximadamente 1:1 hasta 1:3, preferiblemente desde aproximadamente 1:1,4 hasta 1:2,5, y más preferiblemente desde aproximadamente 1:2,1 hasta 1:2,2. Aunque no se requiere catalizador para su uso en la reacción que conduce al compuesto de benzoxazina, en una realización puede emplearse un catalizador ácido o básico y añadirse a la disolución de reacción. Los ejemplos de catalizadores ácidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los seleccionados de HCl, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido benzoico y mezclas de los mismos. Los ejemplos de catalizadores básicos incluyen, pero no se limitan a, los seleccionados de NaOH, Na₂CO₃, trietilamina, trietanolamina y mezclas de los mismos. El catalizador ácido o catalizador básico puede añadirse durante o tras la formación de la disolución de reacción.

El tiempo de reacción dependerá de la naturaleza de los reactivos así como de las condiciones de reacción. En una realización, se permite que avance la reacción durante al menos aproximadamente 15 minutos, preferiblemente al menos aproximadamente 30 minutos, más preferiblemente al menos aproximadamente 1 hora, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 2 horas. En otra realización, se permite que avance la reacción durante un periodo de tiempo de entre aproximadamente 15 minutos y 10 horas. Una vez que la reacción está completa, puede retirarse la disolución de reacción del calor y dejar que se enfríe o puede enfriarse usando un refrigerante.

Según otra realización, el método de la presente divulgación puede incluir la etapa adicional (c) de evaporar el agua de condensación producida durante la reacción. Esta etapa (c), mediante la cual se evapora el agua de condensación de la disolución de reacción, no está particularmente limitada y puede realizarse evaporando de manera azeotrópica el agua de condensación con el sistema de disolventes en la disolución de reacción. El agua de condensación puede evaporarse usando, por ejemplo, un embudo de goteo isobárico con un grifo, un condensador Dimroth, un dispositivo Dean-Stark o similares.

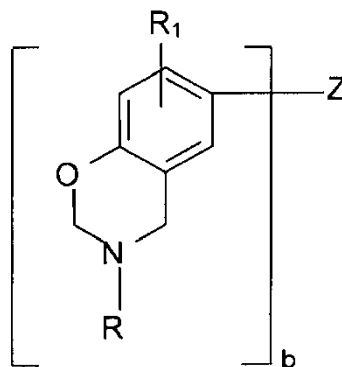
Durante y/o tras la retirada del disolvente apolar, puede añadirse opcionalmente disolvente aprótico polar adicional a la disolución de reacción para controlar la viscosidad. Por tanto, en una realización particular, se retira sustancialmente todo el disolvente apolar de la disolución de reacción tras la finalización de la reacción y se añade disolvente aprótico polar a la disolución de reacción. En una realización, la cantidad de disolvente aprótico polar añadida a la disolución de reacción puede oscilar entre aproximadamente el 0,5% en volumen y aproximadamente el 90% en volumen de disolvente aprótico polar, basándose en el volumen total de la disolución de reacción.

La temperatura durante la precipitación dependerá del compuesto de benzoxazina y por tanto en una realización, puede oscilar entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 70°C.

En aún otra realización, el método de la presente divulgación puede incluir una etapa adicional (f) de secar el compuesto de benzoxazina precipitado para formar un compuesto de benzoxazina en forma de polvo que está sustancialmente libre de disolvente. La benzoxazina precipitada puede secarse mediante cualquier medio

convencional, tal como, por ejemplo mediante secado con aire en condiciones ambientales o mediante secado bajo la aplicación de calor, tal como mediante secado en horno.

5 Según una realización particular, el método de la presente divulgación produce un compuesto de benzoxazina que puede representarse por la fórmula general



10 en la que b es un número entero de desde 1 hasta 4; R es un grupo alquilo C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido, un grupo alquenoilo C₂-C₂₀ sustituido o no sustituido, un grupo arilo C₆-C₂₀ sustituido o no sustituido, un grupo heteroarilo C₂-C₂₀ sustituido o no sustituido, un grupo carbocíclico C₄-C₂₀ sustituido o no sustituido, un grupo heterocíclico C₂-C₂₀ sustituido o no sustituido, o un grupo cicloalquilo C₃-C₈; R₁ es hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenoilo o un grupo arilo; y Z es un enlace directo (cuando b=2), un grupo alquenoilo C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido, un grupo arileno C₆-C₂₀ sustituido o no sustituido, un grupo heteroarileno C₂-C₂₀ sustituido o no sustituido, S, S=O, O=S=O o C=O.

15 El compuesto de benzoxazina producido en el método de la presente divulgación puede combinarse con uno o más componentes opcionales, tales como una resina epoxídica, una resina de polifenilén éter, una resina de poliimida, una resina de silicona, una resina de melamina, una resina de urea, una resina de alilo, una resina de poliéster, una resina de bismaleimida, una resina alquídica, una resina de furano, una resina de poliuretano, una resina de anilina, un agente de curado, un retardador de la llama, una carga, un agente de liberación, un agente que confiere adhesión, un tensioactivo, un colorante, un agente de acoplamiento y/o un agente de nivelación para formar una resina termoestable que puede usarse entonces posteriormente en una variedad de aplicaciones, tales como, colada, laminado, impregnación, recubrimiento, adherencia, sellado, pintura, unión, aislamiento o en incrustación, prensado, moldeo por inyección, extrusión, unión en molde de arena, espuma y materiales ablativos.

Ejemplos

30 Ejemplo 1. Se cargaron en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, una trampa Dean-Stark y un condensador de reflujo, 95 g de fenolftaleína, 43 g de paraformaldehído, 100 g de tolueno y 10 g de dimetilacetamida. Se calentó entonces el matraz que contenía la disolución de reacción hasta aproximadamente 85°C, entonces se añadieron gradualmente 56 g de anilina a la disolución de reacción y se dejó que la reacción avanzara durante varias horas. Entonces se aumentó gradualmente la temperatura hasta aproximadamente 116°C para eliminar el agua de condensación de manera azeotrópica. Después de dejarlo durante un periodo de tiempo tras la reacción de seis horas, se retiró el tolueno mediante vacío a una temperatura de aproximadamente 80°C. Entonces se añadieron de manera adicional aproximadamente 190 g de dimetilacetamida para diluir la disolución de reacción. Tras dejar que la reacción se enfriara hasta temperatura ambiente, se añadió aproximadamente el 1% en peso de trietilamina, basándose en el peso total de la disolución de reacción, a la disolución de reacción. Se precipitó entonces el compuesto de benzoxazina poniéndolo en contacto con agua. Se lavó entonces el precipitado blanco con agua y se secó en un horno de vacío a una temperatura de aproximadamente 60°C durante 24 horas. El compuesto de benzoxazina en forma de polvo mostró un contenido residual del 0,29% en peso de dimetilacetamida, el 0,05% en peso de tolueno y el 0,3% en peso de agua, basándose en el peso total del compuesto de benzoxazina en forma de polvo.

45 Ejemplo 2. Se cargaron en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, una trampa Dean-Stark y un condensador de reflujo, 436 g de fenolftaleína, 218 g de paraformaldehído, 500 g de tolueno y 50 g de dimetilacetamida. Se calentó el matraz que contenía la disolución de reacción hasta aproximadamente 85°C, entonces se añadieron gradualmente 280 g de anilina a la disolución de reacción y se dejó que la reacción avanzara durante varias horas. Entonces se aumentó gradualmente la temperatura hasta aproximadamente 116°C para eliminar el agua de condensación de manera azeotrópica. Después de dejarlo durante un periodo de tiempo tras la reacción de seis horas, se retiró el tolueno mediante vacío a una temperatura de aproximadamente 80°C. Entonces se añadieron de manera adicional aproximadamente 858 g de dimetilacetamida para diluir la disolución de reacción y se dejó enfriar la disolución de reacción hasta temperatura ambiente. Se precipitó entonces el compuesto de benzoxazina poniendo en contacto la disolución de reacción con metanol. Se lavó entonces el precipitado blanco

con metanol y se secó bajo una campana. El compuesto de benzoxazina en forma de polvo mostró un contenido residual del 0,4% en peso de dimetilacetamida y el 0% en peso de tolueno, basándose en el peso total del compuesto de benzoxazina en forma de polvo.

5 Ejemplo 3. Se cargaron en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, una trampa Dean-Stark y un condensador de reflujo, 91 g de bisfenol A, 51 g de paraformaldehído, 400 g de tolueno y 40 g de dimetilacetamida. Se calentó entonces el matraz que contenía la disolución de reacción hasta aproximadamente 60°C, entonces se añadieron gradualmente 54 g de m-xilenodiamina a la disolución de reacción y se dejó que la reacción avanzara durante varias horas. Entonces se aumentó gradualmente la temperatura hasta aproximadamente 10
10 110°C para eliminar el agua de condensación de manera azeotrópica. Se precipitó entonces el compuesto de benzoxazina poniendo en contacto la disolución de reacción con metanol. Se lavó entonces el precipitado blanco con metanol y se secó a temperatura ambiente.

15 Ejemplo 4. Se cargaron en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, una trampa Dean-Stark y un condensador de reflujo, 18 g de bisfenol A, 21 g de paraformaldehído, 142 g de tolueno y 40 g de dimetilacetamida. Se calentó entonces el matraz que contenía la disolución de reacción hasta aproximadamente 80°C, entonces se añadieron gradualmente 18 g de 1,2-diaminociclohexano a la disolución de reacción y se dejó que la reacción avanzara durante varias horas. Entonces se aumentó gradualmente la temperatura hasta aproximadamente 100°C para eliminar el agua de condensación de manera azeotrópica, durante lo cual se
20 añadieron aproximadamente 200 g de tolueno adicional para disminuir la viscosidad de la disolución de reacción. Tras dejar que la disolución de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente, se precipitó el compuesto de benzoxazina poniendo en contacto la disolución de reacción con metanol. Se lavó entonces el precipitado blanco con metanol y se secó a temperatura ambiente.

25 Ejemplo 5. Se cargaron en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, una trampa Dean-Stark y un condensador de reflujo, 36 g de bisfenol A, 21 g de paraformaldehído, 144 g de tolueno y 32 g de dimetilacetamida. Se calentó entonces el matraz que contenía la disolución de reacción hasta aproximadamente 85°C, entonces se añadieron gradualmente 28 g de dietiltoluendiamina a la disolución de reacción y se dejó que la reacción avanzara durante siete horas. Entonces se aumentó gradualmente la temperatura hasta aproximadamente
30 110°C para eliminar el agua de condensación de manera azeotrópica. Tras dejar que la disolución de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente, se precipitó el compuesto de benzoxazina poniendo en contacto la disolución de reacción con metanol. Se lavó entonces el precipitado blanco con metanol y se secó a temperatura ambiente.

35 Aunque se ha descrito en detalle anteriormente la realización y el uso de diversas realizaciones de la presente invención, debe apreciarse que la presente invención proporciona muchos conceptos inventivos aplicables que pueden realizarse en una amplia variedad de contextos específicos. Las realizaciones específicas comentadas en el presente documento son simplemente ilustrativas de maneras específicas de realizar y usar la invención, y no delimitan el alcance de la invención.

40

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un compuesto de benzoxazina que comprende las etapas de:

5 (a) preparar una disolución de reacción que contiene (i) reactivos que incluyen un compuesto fenólico, una amina difuncional, un compuesto de aldehído, y (ii) un sistema de disolventes que incluye un disolvente apolar y un disolvente aprótico polar seleccionado de dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, hexametilfosforamida, N-metil-2-pirrolidona, acetonitrilo, y mezclas de los mismos;

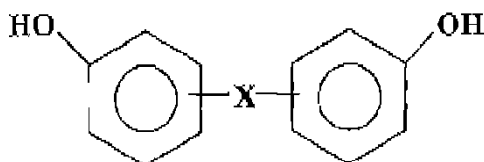
10 (b) exponer la disolución de reacción a una temperatura de entre 40°C y 50°C y una presión de entre presión atmosférica y 689 kPa; y

(d) retirar el disolvente apolar de la disolución de reacción tras la finalización de la reacción; y

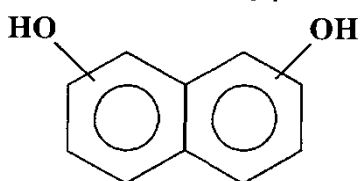
15 (e) precipitar el compuesto de benzoxazina de la disolución de reacción poniendo en contacto la disolución de reacción con un mal disolvente seleccionado de agua y alcohol.

2. Método según la reivindicación 1, en el que compuesto fenólico comprende un fenol bifuncional.

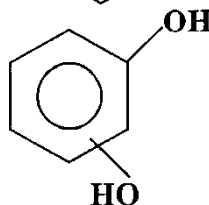
20 3. Método según la reivindicación 2, en el que el fenol bifuncional es un compuesto que tiene una fórmula (1), (2) o (3):



(1)



(2)



(3)

en la que X es un enlace directo, un grupo alifático, un grupo alicíclico o un grupo aromático que puede contener un heteroelemento o grupo funcional.

30 4. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de aldehído comprende formaldehído.

35 5. Método según la reivindicación 1, en el que la amina difuncional se selecciona de o-fenilendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, bencidina, furfurilamina, 1,4-diaminobenceno, 2-aminobencilamina, 4,4'-metilendianilina, 4,4'-metilendi-o-toluidina, 4,4'-diamino difenil éter, 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, 4,4'-[1,3-fenilenbis(1-metil-etiliden)]bisaniлина, 4,4'-[1,4-fenilenbis(1-metil-etiliden)]bisaniлина, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, 2,7-diaminofluoreno, 9,10-diaminofenantreno, 1,4-diaminobenzofenona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminofenilsulfuro y 4,4'-oxidianilina; diaminas alicíclicas tales como 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diaminopiperazina, 3(4),8(9)-bis(aminometil)tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]decano, 2,5(6)-bis(aminometil)bicyclo[2.2.1]heptano; y diaminas alifáticas tales como 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, 1,14-diaminotetradecano y 1,18-diaminooctadecano.

45 6. Método según la reivindicación 1, en el que el disolvente apolar se selecciona de benceno puro, benceno mixto, tolueno, xileno, etilbenceno, octano, metilciclohexano, butilbenceno, cumeno, mesitileno, clorobenceno, diclorobenceno, o-clorotolueno, n-clorotolueno, p-clorotolueno, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano, tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,1,2-tetracloroetano,

1,1,2,2-tetracloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno y mezclas de los mismos.

- 5 7. Método según la reivindicación 1, en el que el sistema de disolventes contiene desde el 5% en volumen hasta el 50% en volumen del disolvente aprótico polar, basándose en el volumen total del sistema de disolventes.
8. Método según la reivindicación 7, en el que el sistema de disolventes contiene desde el 50% en volumen hasta el 95% en volumen del disolvente apolar, basándose en el volumen total del sistema de disolventes.
- 10 9. Método según la reivindicación 1, en el que la razón molar del compuesto de amina con respecto al compuesto fenólico es de 0,5 a 1,2 mol del compuesto de amina por mol del compuesto fenólico y la razón molar del compuesto de aldehído con respecto al compuesto de amina es de 1,8 mol a 2,2 mol del compuesto de aldehído por mol de los compuestos de amina.
- 15 10. Método según la reivindicación 1 que incluye además las etapas:
- (c) evaporar opcionalmente el agua de condensación producida durante la reacción;
- 20 (d) retirar el disolvente apolar de la disolución de reacción tras la finalización de la reacción y añadir opcionalmente disolvente aprótico polar a la disolución de reacción durante y/o tras la retirada del disolvente apolar;
- 25 (e) precipitar el compuesto de benzoxazina de la disolución de reacción poniendo en contacto la disolución de reacción con un mal disolvente seleccionado de agua y alcoholes; y
- (f) secar el compuesto de benzoxazina precipitado
- en el que el compuesto de benzoxazina está en forma de polvo y está sustancialmente libre de disolvente.
- 30 11. Método según la reivindicación 10, en el que el compuesto de benzoxazina contiene menos del 2% en peso, más preferiblemente menos del 1% en peso, incluso más preferiblemente menos del 0,5% en peso y especialmente menos del 0,25% en peso de (el sistema de disolventes más el mal disolvente más agua) en relación con el peso total del compuesto de benzoxazina.