

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 644**

51 Int. Cl.:

C07C 69/73 (2006.01)
C07C 255/15 (2006.01)
C07C 255/19 (2006.01)
C07C 265/04 (2006.01)
C07D 305/06 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2008 PCT/EP2008/064488**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2009 WO09053482**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2008 E 08842008 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 2217557**

54 Título: **Reactivos de metileno**

30 Prioridad:

24.10.2007 US 982212 P

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

09.04.2018

73 Titular/es:

**HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf**

72 Inventor/es:

**MCARDLE, CIARAN, B.;
ZHAO, LIGANG;
GHERARDI, STEFANO, L. y
MURNAGHAN, KEVIN, D.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 662 644 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

Reactivos de metileno

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

10 Esta invención se relaciona con compuestos novedosos con enlace(s) éster y enlace(s) o grupo(s) olefínico(s) deficientes en electrones o grupos funcionales reactivos (denominados aquí "reactivos de metileno activos"), y composiciones curables, preparadas a partir de ellos.

Breve descripción de la tecnología relacionada

15 Los adhesivos de curado rápido son bien conocidos. La mayoría de aquellos tipos de adhesivos se basan en la química de cianoacrilato.

20 Los adhesivos de cianoacrilato son conocidos por su adhesión rápida y habilidad para unir una amplia variedad de sustratos. Son comercializados como adhesivos del tipo "supercola". Son útiles como un adhesivo para todo propósito, puesto que son un adhesivo de un solo componente, muy económicos pues actúa sólo una pequeña cantidad, y en general requieren ningún equipo para efectuar el curado.

25 Tradicionalmente, los monómeros de cianoacrilato han sido producidos por la vía de una reacción de condensación de Knoevenagel entre un precursor de formaldehído tal como paraformaldehído, y un alquil cianoacetato (un reactivo de metileno activado) con un catalizador básico. Durante la reacción, se forma el monómero de cianoacrilato y polimeriza *in situ* hasta un prepolímero. A continuación el polímero es roto o despolimerizado por vía térmica, dando como resultado monómero de cianoacrilato. Esta aproximación ha permanecido esencialmente igual un lo largo del tiempo, aunque se han introducido diferentes mejoras y variantes. Véanse por ejemplo los documentos de EEUU números 6,245,933, 5,624,699, 4,364,876, 2,721,858, 2,763,677 y 2,756,251.

30 En el documento de EEUU No. 3,142,698, se describe la síntesis de cianoacrilatos difuncionales usando una reacción de condensación de Knoevenagel. Sin embargo, es cuestionable la habilidad para despolimerizar por vía térmica el prepolímero resultante, ahora entrecruzado, de una manera confiable y reproducible, para producir monómeros difuncionales puros en altas cantidades [véase J. Buck, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 2475-2507 (1978), y documentos de EEUU Nos. 3,975,422, 3,903,055, 4,003,942, 4,012,402, y 4,013,703].

35 Se conoce una variedad de otros procesos para producir monómeros de cianoacrilato, algunos de los cuales se describen posteriormente. Por ejemplo, el documento de EEUU No. 5,703,267 define un proceso para la producción de un ácido 2-cianoacrilico, el cual comprende someter un 2-cianoacrilato y un ácido orgánico a una reacción de transesterificación.

40 El documento de EEUU No. 5,455,369 define una mejora en un proceso para la preparación de metil cianoacrilato, en el cual reacciona metil cianoacetato con formaldehído para formar un polímero que es entonces despolimerizado hasta el producto monomérico, y en el cual se reporta una pureza del producto resultante de 96% o mejor. Se reporta que la mejora de la patente '369 es la conducción del proceso en un poli(etilen glicol) diacetato, dipropionato, o dibutirato, que tiene un promedio de peso molecular de 200-400, como el solvente.

45 El documento de EEUU No. 6,096,848 define un proceso para la producción de un biscianoacrilato, el cual comprende los pasos de esterificación de un ácido 2-cianoacrilico o transesterificación de un alquil éster del mismo, para obtener una mezcla de reacción; y cristalización fraccionada de la mezcla de reacción para obtener biscianoacrilato.

50 El documento de EEUU No. 4,587,059 define un proceso para la preparación de 2-cianoacrilatos monoméricos que comprende los pasos de (a) reacción de (i) un 2,4-dicianoglutarato con (ii) formaldehído, polímeros cíclicos o lineales de formaldehído, o una mezcla de ellos, en presencia de entre aproximadamente 0.5 y aproximadamente 5 mol de agua por mol de 2,4-dicianoglutarato, a un pH ácido de aproximadamente 3 a ligeramente menos de 7, y una temperatura de aproximadamente 70 proximamente 140, para formar un producto intermedio oligomérico, y (b) retiro del agua que está presente del paso (a) y termólisis del producto intermedio oligomérico por un periodo de tiempo suficiente para ejecutar su conversión hasta 2-cianoacrilatos monoméricos.

55 La producción comercial de monómeros de cianoacrilato descansa normalmente en la despolimerización de un prepolímero formado mediante condiciones de reacción de condensación de Knoevenagel, como se anotó anteriormente. Se cree que todavía hoy la reacción de condensación de Knoevenagel permanece como el más eficiente y prevalente método comercial para producir grandes cantidades de cianoacrilatos monofuncionales. Sin embargo, sería deseable no tener que recurrir a la despolimerización inducida térmicamente de un prepolímero producido por la reacción de condensación de Knoevenagel. Esta posibilidad puede también habilitar el acceso fácil

a monómeros difuncionales altamente útiles, tales como los denominados bis-cianoacrilatos o materiales híbridos de cianoacrilato y otras funcionalidades polimerizables o reactivas.

5 Vijayalakshmi et al., J. Ad. Sci. Technol., 4, 9, 733 (1990) describen algunas aproximaciones a la síntesis de cianoacetatos y cianoacrilatos correspondientes, incluyendo la preparación a partir de ácido cloroacético y sus ésteres mediante reacción subsiguiente con cianuro de sodio.

10 Guseva et al., Russian Chem. Bull., 42, 3, 478 (1993) describen cianoacetatos funcionalizados, muchos de los cuales fueron usados en la síntesis subsiguiente de los cianoacrilatos correspondientes [Guseva et al., Russian Chem. Bull., 43, 4, 595 (1994); véase también Golobolov y Gruber, Russian Chem. Rev., 66, 11, 953 (1997).]

15 Uno de los cianoacetatos funcionalizados mencionados en el párrafo precedente es glicidil cianoacetato. Mientras se ha reportado la síntesis y caracterización de glicidil cianoacetato (tal como se describe en el párrafo precedente), hasta la fecha no se ha publicado la síntesis, caracterización y suministro de características de desempeño del correspondiente monómero de glicidil cianoacrilato. Una explicación de esto es que el glicidil cianoacetato no sobreviviría las condiciones de una reacción de Knoevenagel para hacer un monómero de cianoacrilato (catálisis básica inicial, luego subsiguiente exposición a elevada temperatura en presencia de ácidos fuertes) puesto que los anillos de epóxidos se abren bajo tales condiciones. Y mientras pueden concebirse rutas alternativas hasta el monómero de glicidil cianoacrilato, no emplearían glicidil cianoacetato al comienzo.

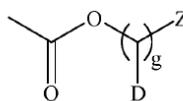
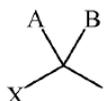
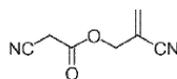
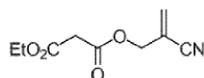
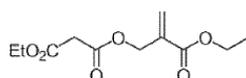
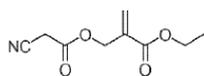
20 Se han descrito otros cianoacetatos, tales como aquellos con funcionalidades de silicona. Véase por ejemplo Senchenya et al., Russian Chem. Bull., 42, 5, 909 (1993) y documento europeo No. EP 0 459 617.

25 Se ha descrito la preparación de cianoacetatos mono-, di-, tri- y tetrafuncionales como agentes de curado para resinas epoxi para aplicaciones de adhesivo. Renner et al., "Cure of Epoxi Resins with Esters of Cyanoacrylic Acid", J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 23, 2341 (1985) y documentos de EEUU Nos. 4,202,920 y 4,512,357.

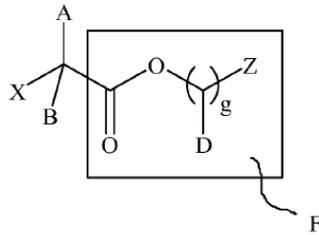
30 Sin embargo, los reactivos de metileno activado están ausentes de la literatura publicada, en particular aquellos útiles en la formación de olefinas deficientes en electrones y/o composiciones curables preparadas a partir de ellas. Hasta ahora.

RESUMEN DE LA INVENCION

35 La presente invención se relaciona con compuestos que tienen grupos metileno activados, para uso en la formación de olefinas deficientes en electrones, los compuestos seleccionados de entre el grupo consistente en:



40



Entre otras cosas, los compuestos novedosos de la presente invención son útiles en la síntesis de olefinas deficientes en electrones, tales como 2-cianoacrilatos.

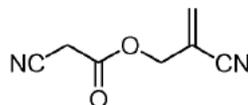
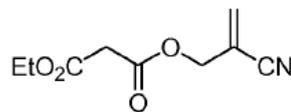
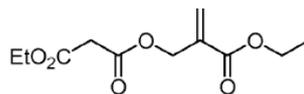
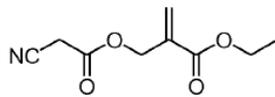
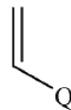
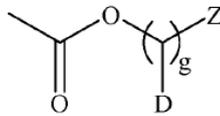
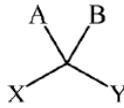
5 Los compuestos novedosos son útiles también como un constituyente en la formulación de composiciones curables junto con iminas, sales de iminio, correactivos (como se ilustra posteriormente), cianoacrilatos o metiliden malonatos, como se describen aquí.

10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA

La FIG. 1 representa un esquema de síntesis mediante el cual puede prepararse un compuesto de metileno activo de acuerdo con la invención.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

Como se notó anteriormente, la presente invención suministra compuestos de las estructuras:



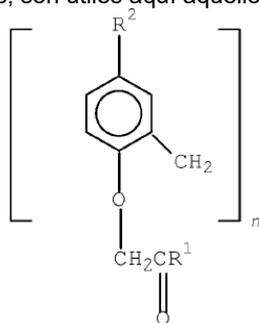
20

La presente invención también suministra composiciones de los compuestos de la invención, junto con un paquete estabilizante que comprende por lo menos uno de un estabilizante de radical libre y un estabilizante aniónico; y opcionalmente, uno o más aditivos seleccionados de entre aceleradores de curado, espesantes, tixotropos, endurecedores, agentes que confieren resistencia térmica o plastificantes.

Los aceleradores de curado que pueden incluirse con las olefinas deficientes en electrones de la invención, para formar composiciones de la invención, incluyen calixarenos y oxacalixarenos, sila coronas, éteres corona, ciclodextrinas, poli(etilenglicol)di(met)acrilatos, compuestos hídricos etoxilados y combinaciones de ellos.

Se conocen muchos de los calixarenos y oxacalixarenos, y están reportados en la literatura de patentes. Véanse por ejemplo los documentos de EEUU Nos. 4,556,700, 4,622,414, 4,636,539, 4,695,615, 4,718,966, y 4,855, 461.

Por ejemplo, en cuanto se refiere a calixarenos, son útiles aquí aquellos dentro de la siguiente estructura:

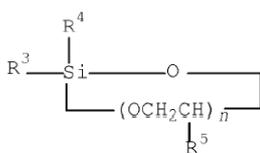


donde en esta conexión R_1 es alquilo, alcoxi, alquilo sustituido o alcoxi sustituido; R_2 es H o alquilo; y n es 4, 6 o 8.

Un calixareno particularmente deseable es tetrabutil tetra[2-etoxi-2-oxoetoxi]calix-4-areno.

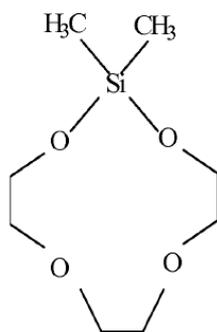
Se conoce una multitud de éteres corona. Por ejemplo, los ejemplos que pueden ser usados aquí incluyen 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, benzo-15-corona-5-dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10, tribenzo-18-corona-6, asym-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, dicitclohexil-18-corona-6, dicitclohexil-24-corona-8, ciclohexil-12-corona-4, 1,2-decalil-15-corona-5, 1,2-nafto-15-corona-5, 3,4,5-naftil-16-corona-5, 1,2-metilbenzo-18-corona-6, 1,2-metilbenzo-5, 6-metilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-18-corona-6, 1,2-vinilbenzo-15-corona-5, 1,2-vinilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-ciclohexil-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6 y 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxigen-20-corona-7. Véase el documento de EEUU No. 4,837,260 (Sato).

De las sila coronas, nuevamente son conocidas muchas, y están reportadas en la literatura. Por ejemplo, una sila corona típica puede ser representada dentro de la siguiente estructura:

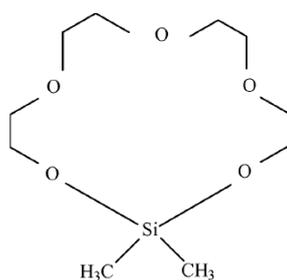


donde en esta conexión R_3 y R_4 son grupos organo que en sí mismos no causan la polimerización del monómero de cianoacrilato, R_5 es H o CH_3 y n es un entero de entre 1 y 4. Son ejemplos de grupos R_3 y R_4 adecuados los grupos R, grupos alcoxi, tales como metoxi, y grupos ariloxi tales como fenoxi. Los grupos R_3 y R_4 pueden contener halógeno u otros sustituyentes donde un ejemplo es trifluoropropilo. Sin embargo, grupos no adecuados como grupos R_4 y R_5 son grupos básicos, tales como amino, amino sustituido y alquilamino.

Ejemplos específicos de compuestos de sila corona útiles en las composiciones de la invención incluyen:

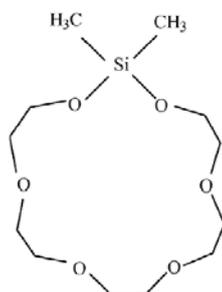


dimetilsila-11-corona-4;



5

dimetilsila-14-corona-5;

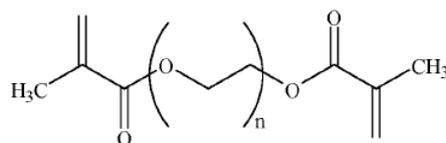


10 y dimetilsila-17-corona-6.

Véase por ejemplo documento de EEUU No. 4,906,317 (Liu).

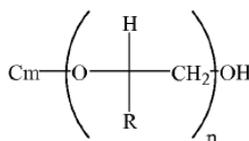
15 En conexión con la presente invención pueden usarse en muchas ciclodextrinas. Por ejemplo, aquellas descritas y reivindicadas en el documento de EEUU No. 5,312,864 (Wenz), cuya divulgación es incorporada aquí expresamente como referencia, como derivados con grupo hidroxilo de una ciclodextrina α , β o γ , la cual es por lo menos parcialmente soluble en el cianoacrilato, serían elecciones apropiadas para el uso aquí como el primer componente acelerador.

20 Por ejemplo, poli(etilen glicol) di(met)acrilatos adecuados para uso aquí incluyen aquellos dentro de la siguiente estructura:



25 donde n es mayor a 3, tal como dentro del intervalo de 3 a 12, con n siendo 9 como particularmente deseable. Ejemplos más específicos incluyen PEG 200 DMA (donde n es 4), PEG 400 DMA (donde n es 9), PEG 600 DMA (donde n es 14), y PEG 800 DMA (donde n es 19), donde el número (por ejemplo 400) representa el promedio de peso molecular de la porción de glicol de la molécula, excluyendo los dos grupos metacrilato, expresado como gramos/mol (es decir 400 g/mol). Un PEG DMA particularmente deseable es PEG 400 DMA.

Y de los compuestos hídricos etoxilados (o alcoholes grasos etoxilados que pueden ser empleados), unos apropiados pueden ser elegidos de entre aquellos dentro de la siguiente estructura:



5 donde C_m puede ser una cadena alquilo o alqueno lineal o ramificada, m es un entero entre 1 a 30, tal como de 5 a 20, n es un entero entre 2 a 30, tal como de 5 a 15, y R en esta conexión puede ser H o alquilo, tal como alquilo C_{1-6} .

10 Los ejemplos comercialmente disponibles de materiales dentro de las estructuras anteriores incluyen aquellos ofrecidos bajo el nombre comercial DEHYDOL de Henkel KGaA, Dusseldorf, Alemania, tal como DEHYDOL 100.

15 Cuando se usa, el acelerador de curado debería estar incluido en las composiciones en una cantidad dentro del intervalo de 0.01% a 10% en peso, siendo deseable el intervalo en peso de 0.1 a 0.5% en peso, y siendo particularmente deseable 0.4% en peso del total de la composición.

20 Pueden incluirse otros aditivos en las olefinas deficientes en electrones de la invención, para formar composiciones de la invención, para conferir propiedades físicas adicionales, tales como resistencia mejorada al choque, espesura (por ejemplo, polimetil metacrilato), tixotropía (por ejemplo sílice pirógena), color, y resistencia mejorada a la degradación térmica [por ejemplo, compuestos de maleimida tales como N,N'-meta-fenilen bismaleimida (véase documento de EEUU No. 3,988,299 (Malofsky)), ciertos compuestos mono, poli o hetero aromáticos caracterizados por al menos tres sustituciones en un anillo aromático de ellos, donde dos o más de ellos son grupos que atraen electrones (véase documento de EEUU No. 5,288,794 (Attarwala)), ciertos compuestos quinoides (véase documento de EEUU No. 5,306,752 (Attarwala)), ciertos compuestos que contienen azufre, tal como un anhídrosulfito, un sulfóxido, un sulfito, un sulfonato, un metanosulfonato o un p-toluenosulfonato (véase documento de EEUU No. 5,328,944 (Attarwala)), o ciertos compuestos que contienen azufre, tales como un sulfinato, un compuesto cíclico de sulfinato naftosulfona sustituido con por lo menos un grupo que atrae fuertemente electrones, que atrae electrones por lo menos tan fuertemente como nitro (véase documento de EEUU No. 5,424,343 (Attarwala)), y agentes de introducción de grupo alquilo tales como cloruro de polivinil bencilo, cloruro de 4-nitrobencilo, y combinaciones de ellos, agentes de introducción de sililo, y combinaciones de ellos (véase documento de EEUU No. 6,093,780 (Attarwala)). Por ello, tales aditivos pueden ser seleccionados de entre ciertos materiales ácidos (como ácido cítrico), agentes de tixotropía o gelificantes, espesantes, pigmentos, mejoradores de resistencia a la degradación térmica, y combinaciones de ellos. Véase por ejemplo la solicitud de documento de EEUU No. 11/119,703 y los documentos de EEUU Nos. 5,306,752, 5,424,344 y 6,835,789.

35 Estos otros aditivos pueden ser usados en las composiciones de la invención, individualmente en una cantidad de 0.05% a 20%, tal como 1% a 15%, de modo deseable 5% a 10% en peso, dependiendo desde luego de la identidad del aditivo. Por ejemplo, y más específicamente, en las composiciones de la invención puede usarse ácido cítrico en una cantidad de 5 a 500 ppm, de manera deseable 10 a 100 ppm.

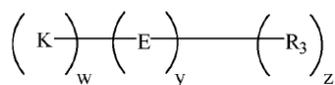
40 Desde luego, el diseño molecular de los compuestos de la invención puede hacer menos deseable incluir uno o más de estos aditivos en los compuestos de la invención, para formar composiciones curables de la invención.

Los compuestos de la invención pueden ser preparados mediante un proceso cuyos pasos involucran:

- 45 (a) suministro de un compuesto que tiene por lo menos dos grupos reactivos (tal como, con referencia a FIG. 1 un grupo amino y un grupo hidroxilo);
 (b) contacto del grupo que tiene por lo menos dos grupos reactivos con un agente para bloquear la reactividad de por lo menos uno de los grupos, para formar un segundo compuesto que tiene por lo menos un grupo reactivo remanente; y
 50 (c) reacción del segundo compuesto con un agente para convertir el grupo reactivo remanente en un grupo que atrae electrones y para remover el grupo de bloqueo, para dar un grupo reactivo. La sección de los Ejemplos muestra una ilustración más detallada de este proceso.

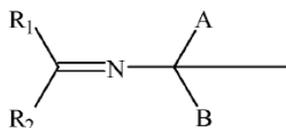
Los compuestos de la invención pueden ser usados para formar olefinas deficientes en electrones o como un componente en una composición curable. Por ejemplo, respecto a esta última, los compuestos de la invención pueden ser usados en una composición curable que incluye iminas abarcadas por la estructura IV o sales de iminio abarcadas por la estructura V.

La imina abarcada dentro de la estructura IV es como sigue:



IV

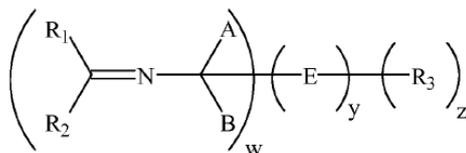
donde K es



- 5 donde en esta conexión R₁-R₂ son seleccionados cada uno independientemente de entre hidrógeno, alqueno, o alquino; y A-B son seleccionados cada uno independientemente de entre alquilo o alqueno lineal, ramificado o cíclico que puede ser interrumpido con heteroátomos o sustituido por grupos funcionales, o A y B tomados juntos forman una estructura de alquilo o alqueno cíclico o policíclico, que puede ser interrumpida con heteroátomos o sustituida por grupos funcionales;
- 10 E es seleccionado de un hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con o sin uno o más sustituyentes que contienen nitrógeno allí, un grupo heterocíclico, un grupo aromático o un grupo organosiloxano o parte de él o enlace; y R₃ en esta conexión es seleccionado de entre un hidrocarburo, un grupo heterocíclico, un grupo aromático o un grupo organosiloxano o enlace;
- 15 w es 1-100; y es 1-100 y z es 0-100.

Quando están presentes más de uno de K, E o R₃, cada caso de ellos es definido independientemente del(los) otro(s) caso(s).

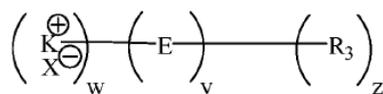
- 20 Más específicamente, la imina puede estar abarcada dentro de la estructura IVA como sigue:



IVA

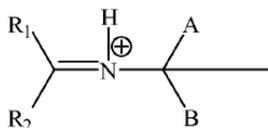
donde en esta conexión R₁-R₂, A-B, E, R₃, w, y y z son como se definió anteriormente.

- 25 La sal de iminio abarcada dentro de esta estructura V es como sigue:



V

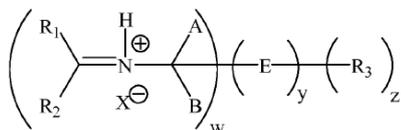
donde K es



- 30 donde en esta conexión R₁-R₂ son seleccionados cada uno independientemente de entre hidrógeno, alqueno o alquino; y A-B son seleccionados cada uno independientemente de entre alquilo o alqueno lineal, ramificado o cíclico que pueden estar interrumpidos con heteroátomos o sustituidos por grupos funcionales, o A y B tomados juntos forman una estructura alquilo o alqueno cíclico o policíclico, que puede estar interrumpida con heteroátomos o sustituida por grupos funcionales;
- 35 E es seleccionado de un hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con o sin uno o más sustituyentes que contienen nitrógeno allí, un grupo heterocíclico, un grupo aromático o un grupo organosiloxano o parte de ellos o enlace; y R₃ en esta conexión es seleccionado de entre un hidrocarburo, un grupo heterocíclico, un grupo aromático o un grupo organosiloxano o enlace;
- 40 w es 1-100; y es 1-100 y z es 0-100; y X es un anión.

Cuando está presente en más de uno de K, E o R₃, cada caso de ellos es definido independientemente del(los) otro(s) caso(s).

Más específicamente, la sal de iminio puede estar abarcada por la estructura VA como sigue:



VA

5

donde en esta conexión R₁-R₂, A-B, E, R₃, w, y y z, y X son como se definió anteriormente.

10

En algunos casos, la imina puede ser una imina que tiene una sal de onio, tal como una funcionalidad de amonio o sal de amina. En algunos casos, las iminas pueden ser denominadas un "líquido iónico" (o "IL") o un líquido iónico con tarea específica (o, "TSIL"), como se discutirá en más detalle posteriormente. De modo similar, las sales de iminio pueden ser denominadas un "líquido iónico" (o "IL") o un líquido iónico de tarea específica (o, "TSIL"), como se discutirá en más detalle posteriormente.

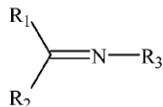
15

En tales casos donde la imina de estructura IV o la sal de iminio de estructura V es particularmente estable a condiciones de temperatura ambiente cuando están en presencia de los compuestos de la invención, puede ser útil una cantidad pequeña de calor para permitir que la reacción genere olefinas deficientes en electrones. Con sales de iminio de la estructura V es particularmente deseable la exposición a condiciones de temperatura elevada.

20

Los compuestos de la invención pueden ser usados en una composición curable con la imina de la estructura IV o la sal de iminio de la estructura V cuyos constituyentes incluyen también:

(a) un imina con la estructura VI:



VI

25

donde R₁-R₂ son seleccionados cada uno independientemente de entre H, alquenoilo, o alquinoilo; y R₃ es un fragmento de hidrocarburo que comprende un carbono terciario que está unido al átomo de N, donde el átomo de carbono terciario está unido a o parte de uno o más sustituyentes seleccionados de lineales, ramificados o cíclicos, o uno o más forman juntos una estructura cíclica o policíclica (según sea el caso), que en sí misma(s) puede(n) tener sustituyentes unidos a ellas.

30

35

Las iminas de las estructuras IV o VI, o la sal de iminio de la estructura V pueden estar en la forma de un IL que tiene un punto de fusión inferior a 100°C, el cual en su forma fundida contiene sólo iones. El IL tampoco es destilable a una presión de 1 mBar y una temperatura de 100°C. El IL está en el estado líquido a una temperatura en el intervalo de -10°C a +250°C, tal como en el intervalo de 15°C a +250°C, deseablemente en el intervalo de 50°C a +150°C.

40

La imina puede ser preparada a partir de un compuesto de aldehído que tiene la estructura R₁R₂C=O, donde R₁ es hidrógeno y R₂ es un hidrógeno, vinilo o propargilo. El compuesto de aldehído puede ser un aldehído en sí mismo o una fuente de un aldehído, tal como uno que da como resultado un aldehído como formaldehído bajo condiciones apropiadas de reacción. En una realización deseable, el compuesto de aldehído incluye formaldehído (o una fuente del mismo, tal como paraformaldehído, formol, o 1,3,5-trioxano) o vinil aldehídos, tales como acroleína.

45

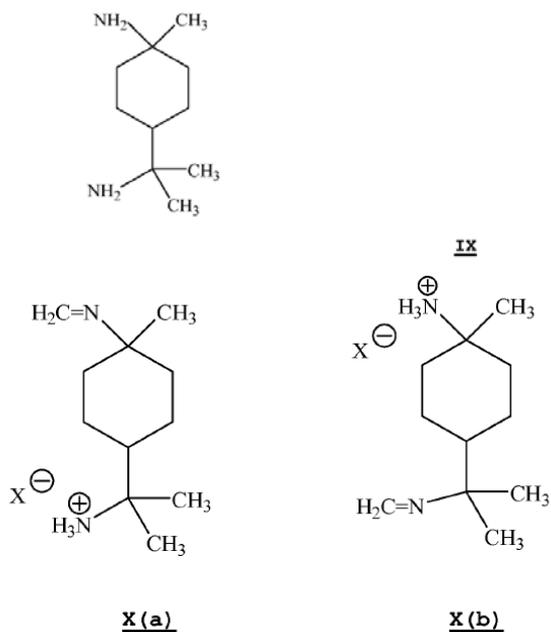
Como un reactivo con tal aldehído está una amina primaria. Son particularmente deseables las aminas primarias unidas a un carbono que porta protones no alfa, tales como aminas primarias de t-alquilo. Rohm and Haas Co., Filadelfia, PA ha vendido comercialmente por varios años una serie de aminas primarias de t-alquilo, que se designan como aminas de la marca PRIMENE.

50

Por ejemplo, las aminas primarias de t-alquilo disponibles de Rohm and Haas incluyen PRIMENE 81-R y PRIMENE JM-T. Estas aminas primarias de t-alquilo marca PRIMENE tienen cadenas alquilo altamente ramificadas, en las cuales el átomo de nitrógeno amino está unido directamente a un carbono terciario. Estas aminas primarias de t-alquilo consisten en mezclas de isómeros de aminas, donde PRIMENE 81-R consiste en una mezcla isomérica con ramificaciones de carbono C₁₂-C₁₄ y tiene un promedio de peso molecular de 185 y donde PRIMENE JM-T consiste en una mezcla isomérica con ramificaciones de carbono C₁₆-C₂₂ y tiene un promedio de peso molecular de 269.

5 PRIMENE MD, también conocido como mentanodiamina (1,8-diamino-p-mentano) o (4-amino- α,α -4-trimetil-ciclohexanometanamina, número CAS 80-52-4), es una diamina primaria alicíclica, en la cual ambos grupos amino están unidos a átomos terciarios de carbono. Como otras aminas primarias de t-alquilo, la mentanodiamina es algo menos reactiva que diaminas similares de cadena recta. Todavía otro PRIMENE, PRIMENE TOA tienen cadenas de alquilo terciarias y un peso molecular de 129.

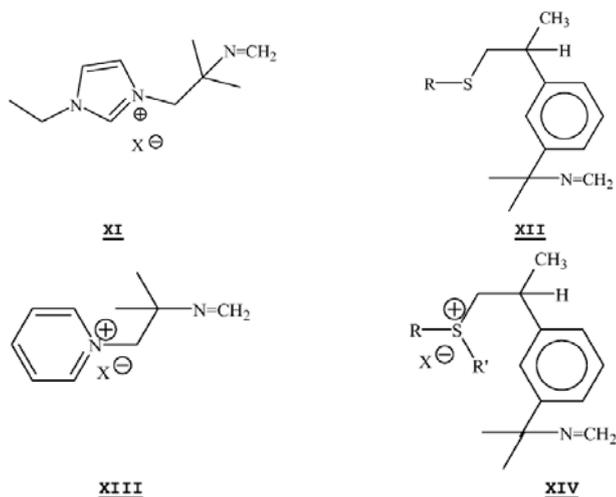
10 Abajo en las estructuras X(a) y X(b) se muestran versiones de sales de amonio de imina derivadas de PRIMENE MD (estructura IX) después de condensación con paraformaldehído. Tales sales de amonio de imina poseen una estructura en la cual existe un nitrógeno de imina unido a un carbono terciario, y una sal de amonio cuaternario en la misma molécula. Cuando X es metano sulfonato, por ejemplo, la mezcla isomérica de sales de amonio de imina es líquida a temperatura ambiente.



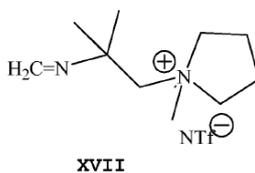
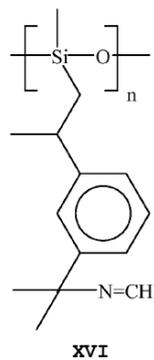
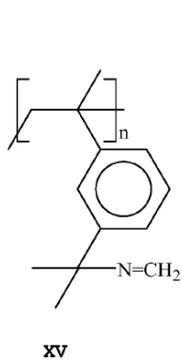
15 En el caso de iminas que portan una funcionalidad amina también, la funcionalidad amina puede ser convertida en sales de amonio, mediante contacto de ellas con una especie ácida, tal como ácido trifluoroacético, ácido acético, ácido sulfúrico, ácido metano sulfónico, ácido benceno sulfónico y ácido alcanfor sulfónico [véase por ejemplo J. March en 802, y las referencias citadas allí; véase también M.B. Smith, Organic Synthesis, McGraw Hill International, Chemistry Series, 1302 (1994) y las referencias citadas allí y Abbaspour Tehrani y De Kimpe, Science of Synthesis, 27, 313 (2004), y las referencias citadas allí]. Cuando hay más de una funcionalidad básica en la misma molécula, pueden resultar mezclas adicionales, por ejemplo, en el caso anterior, pueden formarse también sales de iminio.

20

Abajo se muestran ejemplos más específicos de iminas dentro de la estructura VI, como estructuras XI-XVII.



25

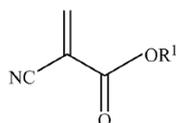


5 Las iminas, sea que porten o no la funcionalidad de sal de amonio o sea que estén o no atadas a un soporte, reaccionan entonces con compuestos de la estructura IV o V. En los compuestos de la estructuras IV y V, el sustituyente que atrae electrones es seleccionado de entre nitrilo, ácidos carboxílicos, ésteres carboxílicos, ácidos sulfónicos, cetonas o nitro.

10 De modo alternativo, o adicionalmente, los compuestos de la invención pueden ser usados en una composición curable junto con un correactivo. El correactivo puede ser seleccionado de entre epóxidos (tales como epóxidos cicloalifáticos), episulfuros, oxetanos, tioetanos, dioxolanos, dioxanos, isocianatos, maleimidias, oxazolinias, (met)acrilatos, acrilamidas, cianoacrilatos, metiliden malonatos, o vinil éteres.

15 La presente invención suministra además composiciones curables de los compuestos de la invención, junto con un cianoacrilato, un cianopentadienoato, un metiliden malonato o combinaciones de ellos.

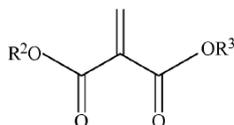
Por ejemplo, los compuestos de la invención pueden ser usados en una composición curable que puede incluir un cianoacrilato dentro de la estructura VII:



VII

20 donde R₁ en esta conexión es seleccionado de entre grupos alquilo C₁₋₁₆, alcoxilalquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, ariloalquilo, arilo, alilo o haloalquilo. Por ejemplo, los cianoacrilatos pueden ser seleccionados de entre metil cianoacrilato, etil-2-cianoacrilato, propil cianoacrilatos, butil cianoacrilatos, octil cianoacrilatos, alil cianoacrilato, β-metoxietil cianoacrilato y combinaciones de ellos.

25 Todavía alternativamente, o adicionalmente, los compuestos de la invención pueden ser usados en una composición curable que puede incluir un metiliden malonato dentro de la estructura VIII:



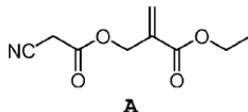
VIII

30 donde R₂ y R₃ en esta conexión son seleccionados cada uno independientemente de entre grupos alquilo C₁₋₁₆, alcoxilalquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, ariloalquilo, arilo, alilo o haloalquilo.

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la presente invención.

EjemplosEjemplo 1 (de acuerdo con la invención)

5

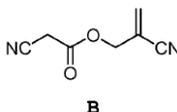


A una mezcla agitada de ácido cianoacético (90 g, 1.05 mol), etil 2-hidroximetil acrilato (130 g, 1.0 mol), ácido p-tolueno sulfónico (500 mg) e hidroquinona (200 mg), se añadió tolueno (150 mL), y se sometió la mezcla a reflujo a una temperatura de 150°C para remover de manera azeotrópica el agua.

Después del enfriamiento, se lavó consecutivamente con salmuera al 30% y agua el producto de reacción. Se secó la capa orgánica sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se retiró el solvente en un evaporador rotativo. El producto crudo de reacción fue purificado mediante destilación al vacío (120-126°C/0.2 mbar), con el éster de estructura A (102 g, 0.52 mol) aislado en un rendimiento de 52%. ¹H RMN (60 MHz, CDCl₃): δ 6.39 (s, 1 H), 5.89 (s, 1 H), 4.90 (s, 2 H), 4.28 (q, J = 6.0 Hz, 2 H), 3.50 (s, 2 H), 1.32 (t, J = 6.0 Hz, 3 H); FT-IR (película): 2983.3, 2935.3, 2264.3, 1753.6, 1719.7, 1640.0, 1448.3, 1368.2, 1310.3, 1177.0, 1027.1, 817.2 cm⁻¹; GC/MS (EI) m/z (%): 198 (2) [M⁺ + H], 152 (40), 129 (25), 101 (38), 85 (100), 83 (45), 68 (80).

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

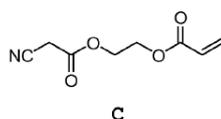
20



A una solución agitada de 2-hidroximetilacrilonitrilo (21 g, 0.25 mol) y ácido cianoacético (20.5 g, 0.24 mol) en THF seco (0.5 l), se añadió una solución de dicarbodiimida ("DCC") (51.6 g, 0.25 mol) en THF seco (100 mL) durante un período de tiempo de 30 minutos a una temperatura de 0°C. Se agitó la mezcla de reacción durante la noche a temperatura ambiente y se separó por filtración el material sólido que se formó y se lavó con THF seco. Se retiró al vacío el THF, se disolvió el residuo en diclorometano y se pasó la solución a través de una paleta de gel de sílice instantánea (200 g). El producto obtenido fue purificado adicionalmente mediante precipitación con dietil éter desde su solución en diclorometano, suministrando 30.5 gramos del éster, B en un rendimiento de 81%. ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃): δ 3.58 (s, 2 H), 4.80 (m, 2 H), 6.13 (m, 1 H), 6.19 (m, 1 H); ¹³C RMN (62.9 MHz, CDCl₃): δ 24.4, 64.7, 112.6, 116.0, 116.8, 135.0, 162.4.

Ejemplo 3

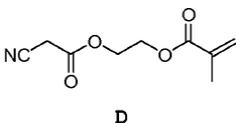
35



A una mezcla agitada de ácido cianoacético (42.5 g, 0.5 mol), 2-hidroxietil acrilato (81.2 g, 0.7 mol), H₂SO₄ conc. (3 gotas) e hidroquinona (1.0 g), se añadió tolueno (150 mL), y se sometió la mezcla a reflujo a una temperatura de 150°C para remover el agua de modo azeotrópico.

Después del enfriamiento, se lavó la mezcla de reacción consecutivamente con salmuera al 30% y agua, y se secó la capa orgánica sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se retiró el solvente mediante un evaporador rotativo. Se purificó el producto crudo de reacción mediante destilación al vacío (100-102°C/0.15 mbar), con el éster de la estructura C aislado. ¹H RMN (60 MHz, CDCl₃): δ 6.59-5.84 (m, br, 3 H), 4.37 (m, br, 4 H), 3.78 (s, 2 H); FT-IR (película): 2966.6, 2933.0, 2264.5, 1754.5, 1724.7, 1636.7, 1513.4, 1411.0, 1185.6, 1077.1, 984.1, 810.2 cm⁻¹.

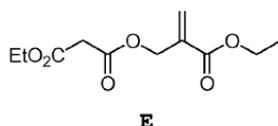
45

Ejemplo 4

A una mezcla agitada de ácido cianoacético (42.5 g, 0.5 mol), 2-hidroxietil metilacrilato (65 g, 0.5 mol), PTSA (200 mg) e hidroquinona (1.0 g), se añadió tolueno (200 mL) y se sometió la mezcla a reflujo a una temperatura de 150°C para retirar el agua de modo azeotrópico.

5 Después del enfriamiento, se lavó la mezcla de reacción consecutivamente con salmuera al 30% y agua, y se secó la capa orgánica sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se retiró el solvente mediante un evaporador rotativo. El producto crudo de reacción no pudo ser purificado mediante destilación al vacío. ¹H RMN (60 MHz, CDCl₃): δ 6.10 (s, 1 H), 5.58 (s, 1 H), 4.39 (b, 4 H), 3.46 (s, 2 H), 1.95 (s, 3 H); FT-IR (película): 2962.8, 2931.2, 2264.6, 1753.4, 1719.4, 1637.3, 1452.9, 1320.3, 1163.4, 815.8 cm⁻¹; GC/MS (EI) m/z (%): 183 (2) [M⁺ + H], 112 (50), 69 (100), 41 (70).

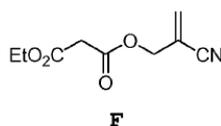
Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)



15 A una mezcla agitada de monoetil malonato (5.1 g, 38.6 mmol), etil 2-hidroximetil acrilato (5.02 g, 3.86 mmol), PTSA (50 mg) e hidroquinona (50 mg), se añadió tolueno (50 mL) y se sometió a reflujo la mezcla a una temperatura de 150°C para retirar el agua de modo azeotrópico.

20 Después del enfriamiento, se lavó el producto de reacción consecutivamente con salmuera al 30% y agua, y se secó la capa orgánica sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se retiró el solvente mediante un evaporador rotativo. Se purificó el producto crudo de reacción mediante destilación al vacío (98-100°C/0.1 mbar) y se aisló el éster E en un rendimiento de 80%. ¹H RMN (60 MHz, CDCl₃): δ 6.36 (s, 1H), 5.87 (s, 1 H), 4.89 (s, 2 H), 4.05-4.41 (m, 4 H), 3.43 (s, 2 H), 1.19-1.42 (m, 6 H); FTIR (película): 2984.7, 2908.6, 1735.3 (br), 1640.5, 1513.6, 1447.6, 1332.2, 1145.4, 1031.7, 817.2 cm⁻¹; GC/MS (EI) m/z (%): 245 (2) [M⁺+ H], 226 (2), 199 (20), 153 (20), 129 (70), 115 (100), 101 (40), 85 (45), 43 (65).

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)



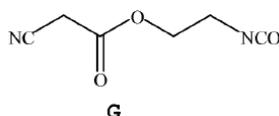
30 A una mezcla agitada de monoetil malonato (10.18 g, 77 mmol), etil 2-hidroximetil acrilonitrilo (7.67 g, 92 mmol), H₂SO₄ conc. (3 gotas) e hidroquinona (1.0 g), se añadió tolueno (50 mL) y se sometió la mezcla a reflujo a una temperatura de 150°C para retirar el agua de modo azeotrópico.

35 Después del enfriamiento, se lavó el producto de reacción consecutivamente con salmuera al 30% y agua, y se secó la capa orgánica sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se retiró el solvente mediante un evaporador rotativo. Se purificó el producto crudo de reacción mediante destilación al vacío (86-88°C/0.05 mbar) y se aislaron 7.5 g, 38 mmol del éster F en un rendimiento de 49%. ¹H RMN (60 MHz, CDCl₃): δ 6.10 (s, 2 H), 4.75 (s, 2 H), 4.20 (q, J = 6.6 Hz, 2 H), 3.47 (s, 2 H), 1.34 (t, J = 6.6 Hz, 3 H); FT-IR (película): 3118.1, 2986.9, 2909.0, 2230.0, 1736.0, 1629.3, 1447.3, 1371.1, 1147.8, 1033.0, 959.6 cm⁻¹; GC/MS (EI) m/z (%): 197 (2) [M⁺], 170 (40), 152 (100), 125 (10), 115 (50), 107 (15), 87 (25), 79 (45), 66 (90), 53 (40), 43 (60).

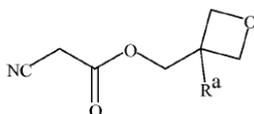
Ejemplo 7

45 Se preparó alil cianoacetato mediante esterificación directa de ácido cianoacético en presencia de ácido metano sulfónico (85% después de destilación). Véase Bowie, J.H. et al, Tetrahedron, 23, 305-320 (1967).

50 Se agitó bajo reflujo con una trampa Dean-Stark una solución de ácido 3-cloroperoxibenzoico (100g, grado técnico, contenido de 70-75%) y alil cianoacetato (46g, 0.37 mol) en cloroformo, por un periodo de tiempo de 8 horas. Entonces se enfrió la mezcla de reacción a una temperatura de 0°C y se lavó con una mezcla de soluciones saturadas de NaHSO₃ y NaHCO₃ (1:5) hasta que se retiró el producto secundario ácido 3-clorobenzoico (se evaluó la ausencia de peroxi ácido, con indicador de almidón-KI). Se separó la fracción orgánica y se secó sobre MgSO₄, se concentró al vacío y se destiló en un aparato de tubo de bolas a una temperatura de 125°C (en el horno)/0.01 torr suministrando 41 gramos oxiranilmetil éster de ácido cianoacético en un rendimiento de 81%. ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, ppm) 2.68 (dd, J_{1,2} = 2.5, 5.0 Hz; 1H, CH₂), 2.88 (dd, J_{1,2} = 4.2, 5.0 Hz; 1H, CH₂), 3.26 (m, 1H, CH), 3.55 (s, 2H, CH₂), 4.02 (dd, J_{1,2} = 6.5, 12.0Hz; 1H, CH₂), 4.56 (dd, J_{1,2} = 2.7, 12.0 Hz; 1H, CH₂); ¹³C RMN (62.9 MHz, CDCl₃, ppm): 24.3, 44.2, 48.5, 66.7, 113.0, 162.9

Ejemplo 8

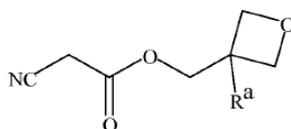
- 5 A una solución de etanolamina (40 g, 0.655 mol) y trietilamina (70 mL, 0.5 mol) en diclorometano (1 L) sometida a agitación magnética se agregó di-tert-butilpirocarbonato (110 g, 0.5 mol) fundido durante un período de tiempo de 10 minutos, mientras se enfriaba con un baño de agua. Después de una agitación adicional por 2 horas, se lavó la mezcla de reacción con HCl 1M a una temperatura de 0°C, para retirar el exceso de aminas. Entonces se lavó la capa orgánica con NaHCO₃ al 10% y se secó con MgSO₄. Después de retirar el solvente al vacío, el producto crudo fue obtenido como un líquido aceitoso (78 g). Este aceite fue disuelto en THF (1L) seco y se añadió ácido cianoacético (42.5 g, 0.5 mol) a 0°C. Después de la completa disolución, se añadió N,N'-diciclohexilcarbodiimida ("DCC") (103.2 g, 0.5 mol) en THF (100 mL) seco durante un período de tiempo de 1-2 minutos. Se agitó la mezcla de reacción durante la noche y se separó por filtración el producto secundario urea cristalina y se lavó con éter seco. Se retiraron los solventes al vacío y se disolvió el residuo en éter seco y se filtró una vez más. A través del filtrado se hizo pasar gas HCl a una concentración de 4-5 M para retirar el grupo Boc protector. Después de agitar por 3 días, se filtró por succión un producto cristalino, dando el clorhidrato correspondiente (53 g, 64% basado en Boc₂O). ¹H RMN (250 MHz, DMSO-d₆, ppm) 3.06 (m, 2H, CH₂), 4.08 (s, 2H, CH₂), 4.34 (t, J = 5Hz, 2H, CH₂), 8.35 (br, 3H, NH³⁺).
- 10
- 15
- 20 A una solución agitada de aquel clorhidrato (53 g, 0.32 mol) en diclorometano (1L) seco, se añadió piridina (105 mL, 1.3 mol) a una temperatura de 0°C. Después se agregó una solución de fosgeno (200 mL, ~2 M en tolueno) mientras se mantenía la mezcla de reacción por debajo de +10°C. Véase J.S. Norwick et al., J. Org. Chem., 57(28), 7364-66 (1992). Se continuó la agitación por un periodo adicional de tiempo de 3 horas a una temperatura de baño de hielo, punto en el cual se lavó la mezcla con HCl 2 M, seguido por una solución acuosa al 10% de NaHCO₃, se filtró a través de una capa de 10 cm de MgSO₄ empacado, se secó sobre MgSO₄ anhidro, se filtró y se evaporó hasta tener un residuo. Se destiló el residuo dos veces usando un aparato de tubo de bolas (175°C/0.001 torr) suministrando 35 gramos de 2-isocianoetil éster de ácido cianoacético G en un rendimiento de 71%. ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, ppm) 3.53 (s, 2H, CH₂), 3.58 (t, J = 6.5Hz, 2H, CH₂), 4.31 (t, J = 5.2Hz, 2H, CH₂).
- 25
- 30

Ejemplo 9

donde R^a es etilo

- 35 H1

- A una solución de 3-etil-3-hidroxiometil-oxetano (UBE Industries, 116.2 g, 1 mol) y etil-2-cianoacetato (149 g, 1.3 mol) en un matraz de 500 mL de un cuello se añadió titanio (IV) butilato (Ti(OⁿBu)₄, 0.7 g, 2 mmol). Se sometió la mezcla a reflujo por un periodo de tiempo de 1.5 horas, y luego se destiló bajo un vacío de 10 mBar. El residuo color naranja resultante fue añadido a diclorometano (200 mLs) y lavado con agua desionizada (2 x 100 mLs). La capa orgánica fue secada sobre sulfato de sodio y destilada a una temperatura de 150-155°C y presión de 0.2 mBar para suministrar 92 gramos de 3-etil-3-oxetanilmetil-2-cianoacetato, H1 en un rendimiento de 50%. 60 MHz ¹H RMN (ppm, CDCl₃ que contenía 0.1% de TMS como estándar interno) 4.42 - 4.35 (traslapado, 6H), 3.50 (2H), 1.72 (q) 2H, 0.93 (t) 3H; IR (cm⁻¹) 2965.2, 2877.1, 2261.9, 1744.3, 1460.0, 1397.4, 1336.6, 1259.7, 1178.4, 1004.3, 976.3, 826.9, 787.5, 739.7; GC-MS: 68 m/z, (100%), 41, 53, 57, 86.
- 40
- 45

Ejemplo 10

- 50 donde R^a es metilo

H2

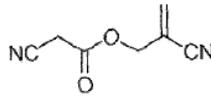
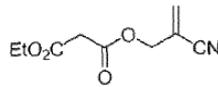
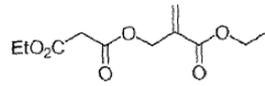
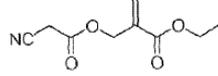
ES 2 662 644 T3

5 A una solución de 3-metil-3-hidroximetil-oxetano (Aldrich Chemicals, 50 g, 0.49 mol) y etil-2-cianoacetato (72 g, 0.64 mol) en un matraz de 500 mL de un cuello se añadió titanio (IV) butilato ($\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$, 0.4 g, 1.15 mmol). Se sometió la mezcla a reflujo por un periodo de tiempo de 1.5 horas, y luego se destiló bajo un vacío de 10 mBar. El residuo resultante color naranja fue añadido a diclorometano (200 mLs) y lavado con agua desionizada (2 x 100 mLs). Se secó la capa orgánica sobre sulfato de sodio y se destiló recolectando la fracción final a una temperatura de 100°C y presión de 0.17mBar. Se colectó la fracción final en una cantidad de 38 g y un rendimiento de 46%. Mediante RMN, IR y GC-MS se identificó que la fracción era 3-metil-3-oxetanimetil-2-cianoacetato, H2. 60 MHz ^1H RMN (ppm, CDCl_3 que contenía 0.1% de TMS como estándar interno) 4.42 - 4.25 (traslapado, 6H), 3.49 (s, 2H), 1.36 (s, 3H) IR (cm^{-1}) 2966.9, 2877.6, 2262.1, 1754.5, 1461.6, 1391.7, 1379.7, 1337.3, 1256.8, 1188.9, 1014.1, 977.1, 932.7, 834.4
10 GC-MS: 68 m/z (100%), 40, 57, 86.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos que tienen grupos metileno activados, en los que los compuestos son seleccionados del grupo que consiste en:

5



10

FIG. 1

