

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 856**

51 Int. Cl.:

C07C 217/08 (2006.01)
C07C 217/46 (2006.01)
C07C 213/06 (2006.01)
C07D 295/02 (2006.01)
C07D 295/023 (2006.01)
C07D 317/08 (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2011 PCT/CN2011/076980**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2012 WO12071896**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2011 E 11845473 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2646410**

54 Título: **Agentes nuevos para resinas epóxicas retrabajables**

30 Prioridad:

30.11.2010 US 344962 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.07.2018

73 Titular/es:

CONNORA TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
1521 Concord Pike, Suite 301
Wilmington, DE 19803, US

72 Inventor/es:

PASTINE, STEFAN J.;
LIANG, BO y
QIN, BING

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 675 856 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

Agentes nuevos para resinas epóxicas retrabajables

Referencia cruzada a la solicitud relacionada

5 Esta solicitud reivindica la prioridad y el beneficio de la solicitud de patente provisional de EE. UU. nº 61/344.962, presentada el 30 de noviembre de 2010.

Antecedentes de la invención

10 Los epóxicos son una clase importante de polímeros termoendurecibles. Tienen diversas aplicaciones que incluyen adhesivos, materiales estructurales, revestimientos de pinturas, macetas, placas de circuitos impresos, encapsulación microelectrónica, industria aeroespacial y otros bienes de consumo. Las resinas epóxicas se endurecen o se curan mediante una reacción de reticulación usando uno de tres métodos. La química del curado epóxico se explica con gran detalle en el *Handbook of Composites* (editado por S.T. Peters, capítulo 3, páginas 48-74, publicado por Chapman & Hall, 1998). Las propiedades y aplicaciones de la resina curada están muy influenciadas por la elección de la formulación del endurecedor o el método de curado.

15 Un método es sencillamente la reacción de la resina epóxica consigo misma (es decir, homopolimerización) a través de un mecanismo de polimerización de apertura de anillo de los grupos epoxi. El autocurado de las resinas epóxicas requiere por lo general una temperatura elevada, pero se puede iniciar ya sea con un catalizador ácido de Lewis o una base de Lewis (a diferencia de un agente de curado).

20 En el segundo método, la resina epóxica se cura con un anhídrido de ácido cíclico. El anhídrido puede reaccionar con el grupo epoxi, hidroxilos colgantes, o agua residual para formar un intermedio de carboxilato, que luego reacciona con el grupo epoxi, causando una reacción que se autoperpetúa entre el anhídrido y la resina epóxica. Las cantidades catalíticas de aminas terciarias se usan comúnmente como aditivos ya que facilitan la apertura del anhídrido. Las formulaciones de anhídrido epoxi no se curan fácilmente a temperatura ambiente, y generalmente requieren una temperatura ambiente importante de 80-150°C.

25 En el tercer método, la resina epóxica reacciona en el ambiente con nucleófilos polivalentes tal como poliaminas para formar una red polimérica de peso molecular esencialmente infinito. Las poliaminas de fórmula general (NH₂-R-NH₂) producen composiciones de curado en frío. La apertura del anillo epoxi con una amina primaria o secundaria genera un enlace C-N estable. Los grupos epoxi reaccionarán potencialmente con cada amina que contenga un átomo de hidrógeno activo, de modo que una diamina sencilla (NH₂-R-NH₂) actúe como un reticulante tetrafuncional y reaccione con cuatro grupos epoxi. De manera similar a las aminas, los compuestos de politiol (HS-R-SH) también reaccionan con anillos epoxi para formar enlaces C-S. La reacción del grupo tiol con el grupo epoxi se facilita en gran medida por la presencia de una cantidad catalítica de base, tal como una amina terciaria. Un compuesto de ditiol sencillo (HS-R-SH) sirve solamente como extensor de cadena difuncional ya que un tiol primario contiene sólo un átomo de hidrógeno activo, pero los compuestos de politiol con una funcionalidad superior a tres sirven como reticulantes. Los endurecedores de politiol también permiten composiciones de curado ambiental. Las formulaciones de fraguado más rápido, que comúnmente se venden como pegamentos de dos componentes en ferreterías, contienen por lo general endurecedores de politiol o endurecedores de politiol y poliamina.

35 Con mucha diferencia, las formulaciones epoxi más comunes consisten en un diepóxido ("resina") y una poliamina ("endurecedor") para formar una red polimérica de peso molecular esencialmente infinito. La combinación de "resina y endurecedor" a veces se denomina "epoxi curado", "resina curada" o sencillamente "resina" o "resina epóxica". La amplia utilidad de dichas formulaciones epóxicas se debe a su excelente procesabilidad antes del curado y su excelente adhesión después del curado, resistencia mecánica, perfil térmico, propiedades electrónicas, resistencia química, etc. Además, la red tridimensional de alta densidad e infusible del epóxico lo convierte en un material extremadamente robusto, dando como resultado que sea el material de elección para muchas aplicaciones a largo plazo. Al mismo tiempo, esta durabilidad hace que su eliminación, reciclado y retrabajabilidad sean notoriamente difíciles, lo que aumenta la preocupación sobre la longevidad de los materiales basados en epoxi en el medioambiente. Las reacciones de reticulación que se producen con materiales epóxico de dos componentes convertiblemente usados son esencialmente irreversibles. Por lo tanto, el material no se puede derretir ni remodelar sin la descomposición del material. El consumidor normal también es consciente de la intratabilidad de los adhesivos y revestimientos epóxicos; los foros de mensajes en Internet están repletos de mensajes y quejas sobre cómo eliminar los epóxicos que se han derramado en lugares no deseados o que han pegado erróneamente elementos entre sí. Por lo tanto, existe una necesidad de nuevas formulaciones de epóxicos que retengan las notables propiedades físicas de los epóxicos clásicos, pero que se puedan desmontar de una manera controlada y suave cuando se desee, sin dañar la estructura subyacente.

55 Como los adhesivos epóxicos se usan para el ensamblaje de una variedad de elementos comunes y los materiales epóxicos sirven como materiales de matriz para una variedad de materiales estructurales y materiales compuestos, el desarrollo de dicho material "retrabajable" tendría implicaciones en el reciclaje, la recuperación, y la eliminación de desechos. Además, un epóxico fácilmente extraíble podría expandir el uso de los epóxicos a nuevos mercados de consumidores. Por ejemplo, las uniones se podrían unir con pegamento epóxico y cualquier derrame se podría

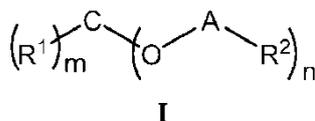
eliminar fácilmente, incluso después del curado, a la vez que la unión permanece unida. Como otro ejemplo, las pinturas y barnices a base de epoxi se podrían eliminar más fácilmente.

La intratabilidad de una resina curada se deriva, en parte, de su red altamente reticulada. Si los enlaces en la red tridimensional se pudieran separar en condiciones controladas, la red se podría desmontar en moléculas y/o en polímeros solubles más pequeños, eliminando por lo tanto el condicionamiento de la resina curada. En principio, esto se puede lograr mediante el uso de una resina soluble o un agente de curado que contiene un enlace capaz de escisión en un conjunto específico de condiciones. En la cantidad limitada de la técnica anterior sobre este tema, la mayoría se ha centrado en grupos escindibles en el componente de resina. Las formulaciones epóxicas que poseen enlaces escindibles en el endurecedor son particularmente atractivas, ya que los expertos en la técnica son conscientes de que existe una gran flexibilidad con respecto a los constituyentes en un componente endurecedor, debido a que los componentes de resina en la mayoría de los epóxicos se basan en diglicidil éter del bisfenol A (BPADGE).

La patente de EE. UU. n° 5.932.682 describe el uso de resinas de diepóxido que contienen enlaces cetel o acetal para usar como encapsulación electrónica extraíble. Se demostró que las resinas curadas con anhídrido se desmontan en ácido a una temperatura elevada. No hay ejemplos de curado de las resinas con poliamina, politioles, o endurecedores responsables del ácido. Además, el uso de enlaces sensibles a los ácidos en el componente endurecedor, o ambos, endurecedor y resina, no ha sido previamente documentado o considerado por los expertos en la técnica. Los documentos de patente US3879465 y US3786029 describen el uso de aminoésteres como agente de curado para las resinas epoxi.

20 Compendio de la invención

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de resina epóxica de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una resina epóxica y agentes de reticulación o endurecedores útiles para preparar polímeros reticulados o resinas de curado. Estos agentes de reticulación están representados por la Fórmula I mostrada a continuación:



25 en la Fórmula I,

m es 2, 1, o 0;

n es 2, 3, o 4;

la suma de m y n es 4;

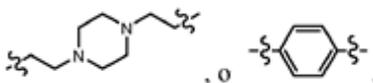
30 cada R^1 es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterociclo, heterocicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, arilo, heteroarilo, alcoialquilo o alquino; cada A es como se define en la reivindicación 1;

cada R^2 es independientemente $-NHR^3$ en donde cada R^3 es independientemente hidrógeno, alquilo, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, cicloalquilo, heterociclo, alqueno, arilo o heteroarilo;

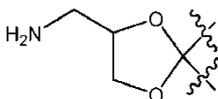
35 o, cada dos grupos $-O-A-R^2$, junto con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar independientemente un anillo de dioxanilo con no menos de 4 miembros de anillo y uno o más de los átomos de carbono del anillo, distintos del átomo de carbono al que están unidos los dos grupos $-O-A-R^2$, están independientemente sustituidos con uno o más grupos amino o aminoalquilo independientes en donde cada amino es independientemente un grupo amino primario o secundario.

40 En algunas realizaciones, cada R^1 es independientemente hidrógeno, alquilo C_{1-12} (por ejemplo, alquilo C_{1-6}), cicloalquilo C_{3-12} (por ejemplo, cicloalquilo C_{4-6}), arilo C_{6-12} (por ejemplo, arilo C_{6-10}), o heteroarilo C_{3-11} (por ejemplo, heteroarilo C_{3-8}). Los ejemplos específicos de R^1 incluyen, pero sin limitación, hidrógeno, metilo, etilo, propilo, 2-propilo, butilo, 2-butilo o t-butilo. Cada R^2 es independientemente $-NHR^3$, en donde cada R^3 es independientemente hidrógeno, alquilo (por ejemplo, alquilo C_{1-8}), cicloalquilo, heterociclo, arilo o heteroarilo, cada heterocicloalquilo de 4 a 10 miembros contiene al menos un átomo de nitrógeno en el anillo y es opcionalmente sustituido en un átomo de carbono del anillo con al menos un grupo amino o tiol. Los ejemplos de R^3 incluyen, pero sin limitación, hidrógeno, metilo, o etilo.

A es etileno, propileno, isopropileno, butileno, isobutileno, hexileno, etileno-oxi-etileno, etileno-amino-etileno,



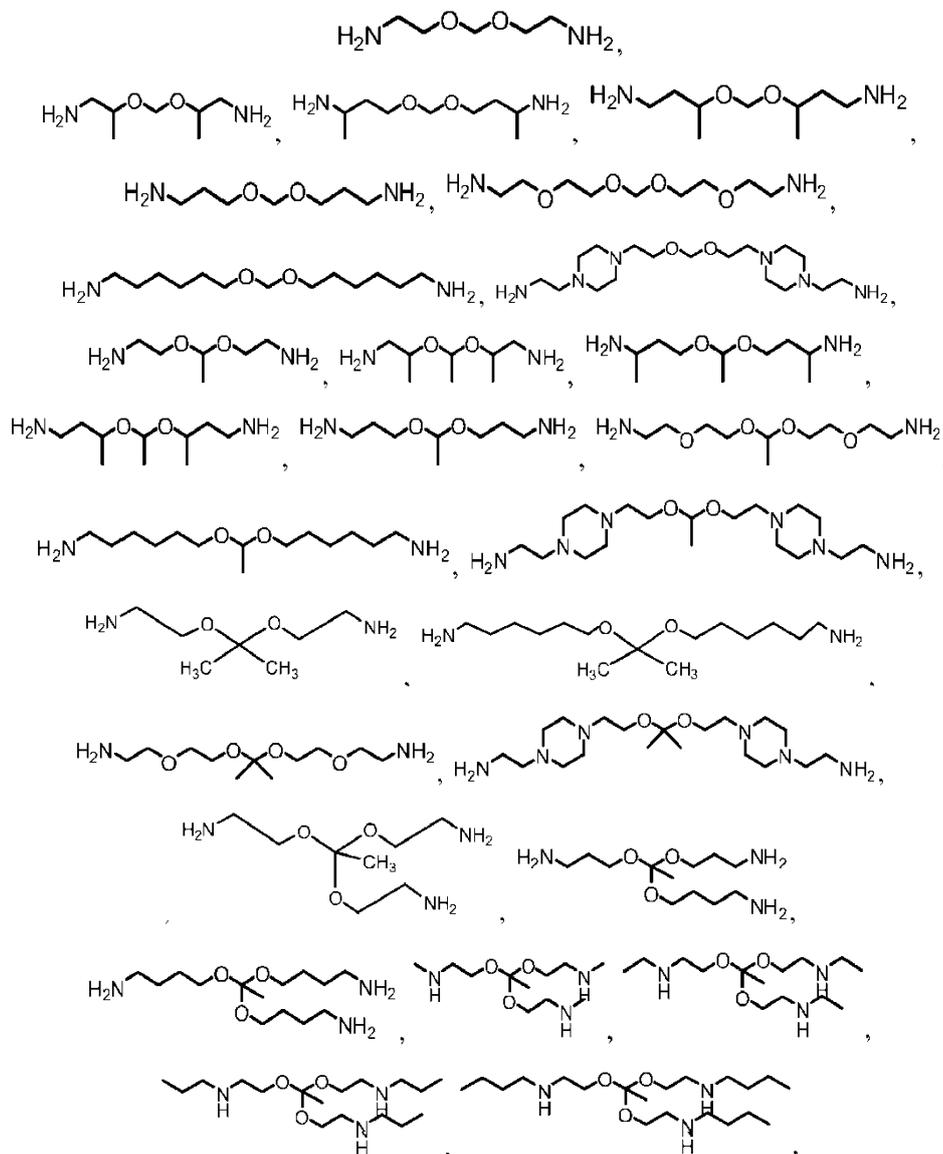
5 En algunas otras realizaciones, cada dos grupos $-O-A-R^2$, junto con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar independientemente un anillo de dioxanilo con no menos de 4 miembros de anillo y uno o más de los átomos de carbono del anillo, distintos del átomo de carbono al que están unidos los dos grupos $-O-A-R^2$, están independientemente sustituidos con uno o más grupos amino o aminoalquilo independientes en donde cada amino es independientemente un grupo amino primario o secundario. Específicamente, cada dos grupos $-O-A-R^2$, junto con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar independientemente un 1,3-dioxano sustituido en el átomo de carbono del anillo con al menos un grupo aminoalquilo. Los ejemplos más específicos incluyen, pero no están limitados, dos grupos $-O-A-R^2$, junto con el carbono al que están unidos, de forma independiente



10

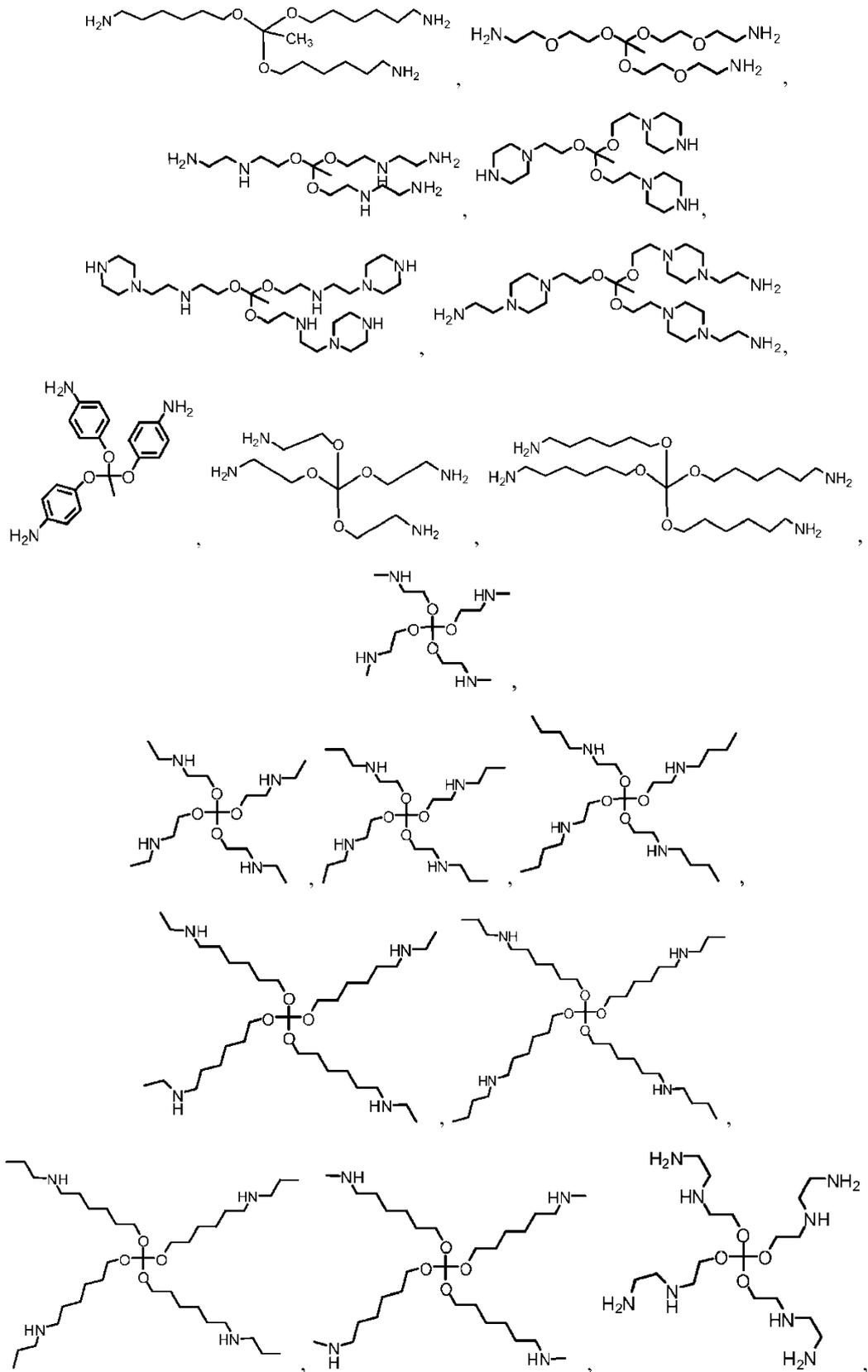
En aún algunas otras realizaciones, m es 2 y n es 2; m es 1 y n es 3; o m es 0 y n es 4.

En aún otras realizaciones, el compuesto que se representa mediante la Fórmula I es



15

20



cada B es independientemente $-NR^3$ -, en donde cada R^3 es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterociclo, alqueno, arilo o heteroarilo;

o, cada dos grupos de $-O-A-B$, junto con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar independientemente un anillo de dioxanilo con no menos de 4 miembros de anillo y uno o más de los átomos de carbono del anillo, distintos del átomo de carbono al que están unidos los dos grupos $-O-A-R^2$, están independientemente sustituidos con uno o más grupos amino o aminoalquilo independientes en donde cada amino es independientemente un amino primario o secundario.

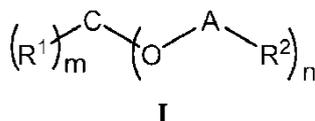
En algunas realizaciones, cada dos grupos de $-O-A-B$, junto con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar independientemente un anillo de dioxanilo con no menos de 4 miembros de anillo y uno o más de los átomos de carbono del anillo, distintos del átomo de carbono al que están unidos los dos grupos $-O-A-R^2$, están independientemente sustituidos con uno o más grupos amino o aminoalquilo independientes en donde cada amino es independientemente un amino primario o secundario.

En algunas realizaciones, cada B está conectado independientemente a través de uno o dos enlaces covalentes a uno o dos grupos 2-hidroxietilo sustituidos independientes. Los ejemplos del grupo 2-hidroxietilo sustituido incluyen el grupo 1-(4-(2-(4-(oxiran-2-ilmetoxi)fenil)propan-2-il)fenoxi)propan-2-ol-3-ilo o sus derivados. Los ejemplos de derivados del grupo 1-(4-(2-(4-(oxiran-2-ilmetoxi)fenil)propan-2-il)fenoxi)propan-2-ol-3-ilo incluyen aquellos en los que el resto oxiranilo se abre mediante una reacción de apertura de anillo, por ejemplo, para dar un grupo hidroxilo terminal.

En algunas otras realizaciones, cada B es independientemente $-NR^3$ - en donde cada R^3 es independientemente un enlace, hidrógeno o alquilo C_{1-6} .

En algunas otras realizaciones, dos restos B en un único grupo reticulante de la Fórmula II se pueden conectar a través de enlaces a un puente común.

En algunas otras realizaciones adicionales, un resto B respectivo en dos grupos reticulante de la Fórmula II está conectado a un puente común. Se describe un método para preparar un compuesto representado mediante la Fórmula I:



en donde:

m es 2, 1, o 0;

n es 2, 3, o 4;

la suma de m y n es 4;

cada R^1 es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterociclo, alqueno, cicloalqueno, alquino, arilo o heteroarilo;

cada A es como se define de acuerdo con la reivindicación 1;

cada R^2 es independientemente $-NHR^3$ en el que cada R^3 es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterociclo, alqueno, arilo, heteroarilo o heterociclo;

o, cada dos grupos $-O-A-R^2$, junto con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar independientemente un anillo de dioxanilo con no menos de 4 miembros de anillo y uno o más de los átomos de carbono del anillo, distintos del átomo de carbono al que están unidos los dos grupos $-O-A-R^2$, están independientemente sustituidos con uno o más grupos amino o aminoalquilo independientes en donde cada amino es independientemente un grupo amino primario o secundario.

En algunas realizaciones, cada dos grupos $-O-A-R^2$, junto con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar independientemente un anillo de dioxanilo con no menos de 4 miembros de anillo y uno o más de los átomos de carbono del anillo, distintos del átomo de carbono al que están unidos los dos grupos $-O-A-R^2$, están independientemente sustituidos con uno o más grupos amino o aminoalquilo independientes en donde cada amino es independientemente un grupo amino primario o secundario. El método incluye hacer reaccionar una ortocetona, un dialcoialcano, un ortoéster o un ortocarbonato con un aminoalcohol, un haloalcohol, un mercaptoalcohol, o cualquier alcohol con un grupo saliente.

En algunas realizaciones, cada R^2 es independientemente $-NHR^3$ y cada R^3 es independientemente hidrógeno, alquilo, alqueno, arilo, heteroarilo o heterociclo.

- En algunas otras realizaciones, cada dos grupos $-O-A-R^2$, junto con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar independientemente un anillo de dioxanilo con no menos de 4 miembros de anillo y uno o más de los átomos de carbono del anillo, distinto del átomo de carbono al que están unidos los dos grupos $-O-A-R^2$, están independientemente sustituidos con uno o más grupos amino o aminoalquilo independientes en donde cada amino es independientemente un grupo amino primario o secundario.
- En algunas otras realizaciones, el método comprende hacer reaccionar una ortocetona, un dialcoxialcano, un ortoéster o un ortocarbonato con un aminoalcohol o un alcohol halógeno para dar un compuesto intermediario. Por ejemplo, el ortoéster puede ser trialcoxialcano y el ortocarbonato puede ser tetraalcoxialcano.
- En algunas otras realizaciones, el dialcoxialcano es dialcoxipropano; el ortoéster es trialquil ortoacetato; y el ortocarbonato es tetraalquil ortocarbonato.
- Todavía en algunas otras realizaciones, el método incluye además hacer reaccionar el compuesto intermediario con hidrazina para dar el compuesto de Fórmula I.
- En algunas otras formas de realización, el método comprende además hacer reaccionar un ortoéster, una ortocetona o un ortocarbonato con un mercaptoalcohol.
- Como se usa en la presente memoria, el término "alquilo" cuando se usa solo o como parte de un resto mayor (por ejemplo, como en "cicloalquenilalquilo" o "haloalquiloxi"), se refiere a un grupo hidrocarburo alifático saturado. Puede contener de 1 a 12 (por ejemplo, de 1 a 8, de 1 a 6 o de 1 a 4) átomos de carbono. Como un resto, se puede indicar como $-C_nH_{2n+1}$. Un grupo alquilo puede ser lineal o ramificado. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-heptilo y 2-etilhexilo. Un grupo alquilo puede estar sustituido (es decir, opcionalmente sustituido) con uno o más sustituyentes. Cuando un alquilo está precedido por un modificador de número de carbono, por ejemplo, C_{1-8} , significa que el grupo alquilo contiene de 1 a 8 átomos de carbono.
- Como se usa en la presente memoria, el término "alquilenilo" cuando se usa solo o como parte de un resto mayor (por ejemplo, como en "arilalquilenoxi" o "arilhaloalquilenoxi"), se refiere a un grupo hidrocarburo alifático saturado con dos puntos radicales para formar dos enlaces covalentes con otros dos restos. Puede contener de 1 a 12 (por ejemplo, de 1 a 8, de 1 a 6 o de 1 a 4) átomos de carbono. Como un resto, se puede indicar como $-C_nH_{2n-}$. Los ejemplos de un grupo alquilenilo incluyen, pero sin limitación, metileno ($-CH_2-$), etileno ($-CH_2CH_2-$) y propileno ($-CH_2CH_2CH_2-$). Cuando un alquilenilo está precedido por un modificador de número de carbono, por ejemplo, C_{2-8} , significa que el grupo alquilenilo contiene de 2 a 8 átomos de carbono.
- Como se usa en la presente memoria, el término "alquinilo" cuando se usa solo o como parte de un resto mayor (por ejemplo, como en "alquinilalquilo" o "haloalquinilalcoxi"), se refiere a un grupo hidrocarburo alifático con al menos un triple enlace. Puede contener de 2 a 12 (por ejemplo, de 2 a 8, de 2 a 6 o de 2 a 4) átomos de carbono. Un grupo alquinilo puede ser lineal o ramificado. Los ejemplos de un grupo alquinilo incluyen, pero sin limitación, propargilo y butinilo. Cuando un alquinilo está precedido por un modificador de número de carbono, por ejemplo, C_{2-8} , significa que el grupo alquinilo contiene de 2 a 8 átomos de carbono.
- Como se usa en la presente memoria, el término "alquenilo" cuando se usa solo o como parte de un resto mayor (por ejemplo, como en "alquenilalquilo" o "alquenilalcoxi"), se refiere a un grupo hidrocarburo alifático con al menos un doble enlace. Puede contener de 2 a 12 (por ejemplo, de 2 a 8, de 2 a 6 o de 2 a 4) átomos de carbono. Un grupo alquenilo con un doble enlace se puede indicar como $-C_nH_{2n-1}$ o $-C_nH_{2n-3}$ con dos dobles enlaces. Al igual que un grupo alquilo, un grupo alquenilo puede ser lineal o ramificado. Los ejemplos de un grupo alquenilo incluyen, pero no se limitan a, alilo, isoprenilo, 2-butenilo y 2-hexenilo. Cuando un alquenilo está precedido por un modificador de número de carbono, por ejemplo, C_{3-8} , significa que el grupo alquenilo contiene de 3 a 8 átomos de carbono.
- Como se usa en la presente memoria, el término "cicloalquilo" cuando se usa solo o como parte de un resto mayor (por ejemplo, como en "cicloalquilalquilo" o "halocicloalquilalcoxi"), se refiere a un sistema de anillo carbocíclico saturado mono, bi o tricíclico (fusionado o puentado o en espiral). Puede contener de 3 a 12 (por ejemplo, de 3 a 10 o de 5 a 10) átomos de carbono. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen, pero no se limitan a, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, adamantilo, norbornilo, cubilo, octahidro-indenilo, decahidro-naftilo, biciclo[3.2.1]octilo, biciclo[2.2.2] octilo, biciclo[3.3.1]nonilo, biciclo[3.3.2]decilo, biciclo[2.2.2]octilo, adamantilo, azacicloalquilo o ((aminocarbonil)cicloalquil) cicloalquilo. Cuando un cicloalquilo está precedido por un modificador de número de carbono, por ejemplo, C_{3-8} , significa que el grupo alquilo contiene de 3 a 8 átomos de carbono.
- Tal como se usa en la presente memoria, el término "poliéter" se refiere a un compuesto con más de un grupo éter. Los ejemplos de poliéter incluyen aquellos con alquilenoxi [es decir, $-RO-$, en donde R es un grupo alquilenilo, por ejemplo, $-CH_2O-$, $-CH_2CH_2O-$, o $CH_2CH(CH_3)O-$] como la unidad repetitiva.
- Como se usa en la presente memoria, el término "cicloalquenilo" cuando se usa solo o como parte de un resto mayor (por ejemplo, como en "cicloalquenilalquilo" o "cianocicloalquenilalcoxi"), se refiere a un sistema de anillo carbocíclico no aromático que tiene uno o más dobles enlaces. Puede contener de 3 a 12 (por ejemplo, de 3 a 10 o de 5 a 10) átomos de carbono. Los ejemplos de grupos cicloalquenilo incluyen, pero sin limitación, ciclopentenilo,

1,4-ciclohexa-di-enilo, cicloheptenilo, ciclooctenilo, hexahidro-indenilo, octahidro-naftilo, ciclohexenilo, ciclopentenilo, biciclo[2.2.2]octenilo o biciclo[3.3.1]nonenilo.

5 Como se usa en la presente memoria, el término "heterocicloalquilo", cuando se usa solo o como parte de un resto mayor (por ejemplo, como en "heterocicloalquilalquilo" o "heterocicloalcoxi"), se refiere a una estructura de anillo saturado de 3 a 16 miembros mono, bi, o tricíclico (condensado o puentado o en espiral), en el que uno o más de los átomos del anillo es un heteroátomo (por ejemplo, N, O, S o combinaciones de los mismos). Además del uno o más heteroátomos, el heterocicloalquilo puede contener de 3 a 15 átomos de carbono (por ejemplo, de 3 a 12 o de 5 a 10). Los ejemplos de un grupo heterocicloalquilo incluyen, pero no se limitan a, piperidilo, piperazilo, tetrahidropirano, tetrahidrofurilo, 1,4-dioxolano, 1,4-ditiano, 1,3-dioxolano, oxazolidilo, isoxazolidilo, morfolinilo, 10 tiomorfolilo, octahidrobencofurilo, octahidrocromenilo, octahidrotiocromenilo, octahidroindolilo, octahidropirindinilo, decahidroquinolinilo, octahidrobencob[ti]ofenilo, 2-oxa-biciclo[2.2.2]octilo, 1-aza-biciclo[2.2.2]octilo, 3-aza-biciclo[3.2.1]octilo y 2,6-dioxa-triciclo[3.3.1.0^{3,7}]nonilo. Un grupo heterocicloalquilo monocíclico se puede fusionar con un resto fenilo tal como tetrahidroisoquinolina. Cuando un heterocicloalquilo está precedido por un modificador de número de carbono, por ejemplo, C₄₋₈, significa que el grupo heterocicloalquilo contiene de 4 a 8 átomos de 15 carbono.

Como se usa en la presente memoria, el término "hetero", cuando se usa solo o como parte de un resto mayor (por ejemplo, como en "heterociclo" o "heterocicloalquilo" o "heteroarilo"), se refiere a un heteroátomo o grupo que es -O-, -S-, -NH-, o -C(=O)-.

20 Como se usa en la presente memoria, el término "arilo" cuando se usa solo o como parte de un resto mayor (por ejemplo, como en "aralquilo", "aralcoxi" o "haloariloxialquilo"), se refiere a un sistema de anillo monocíclico (por ejemplo, fenilo), bicíclico (por ejemplo, indenilo, naftalenilo o tetrahidronaftilo) y tricíclico (por ejemplo, fluorenilo, tetrahidrofluorenilo, tetrahidroantraceno o antraceno) en donde el sistema de anillo monocíclico es aromático (por ejemplo, fenilo) o al menos uno de los anillos en un sistema de anillo bicíclico o tricíclico es aromático (por ejemplo, 25 benzofusionados. Por ejemplo, un grupo benzo-fusionado incluye fenilo fusionado con dos o más restos carbocíclicos C₄₋₈).

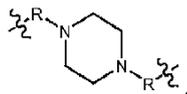
30 Como se usa en la presente memoria, el término "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillo monocíclico, bicíclico o tricíclico que tiene de 5 a 15 átomos en el anillo donde al menos uno de los átomos del anillo es un heteroátomo (por ejemplo, N, O, S o combinaciones de los mismos) y cuando el sistema de anillo monocíclico es aromático o al menos uno de los anillos en los sistemas de anillo bicíclico o tricíclico es aromático. Puede contener de 5 a 12 o de 8 a 10 átomos en el anillo. Un grupo heteroarilo incluye, pero no se limita a, un sistema de anillo benzofusionado que tiene de 2 a 3 anillos. Por ejemplo, un grupo benzofusionado incluye benzofusionado con uno o dos restos heterocicloalquilo de 4 a 8 miembros (por ejemplo, indolizilo, indolilo, isoindolilo, 3H-indolilo, indolinilo, benzo[b]furilo, benzo[b]tiopenilo, quinolinilo o isoquinolinilo). Algunos ejemplos de heteroarilo son piridilo, 1H-indazolilo, furilo, 35 pirrolilo, tienilo, tiazolilo, oxazolilo, imidazolilo, tetrazolilo, benzofurilo, isoquinolinilo, benzitiazolilo, xantenilo, tioxantenilo, fenotiazinilo, dihidroindolilo, benzo[1,3]dioxolilo, benzo[b]furilo, benzo[b]tiopenilo, indazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, purilo, quinolinilo, quinazolinilo, ftalacilo, quinazolilo, quinoxalilo, isoquinolinilo, 4H-quinolizilo, benzo-1,2,5-tiadiazolilo, y 1,8-naftiridilo.

Como se usa en la presente memoria, el término "halo" se refiere a fluoro, cloro, bromo, o yodo.

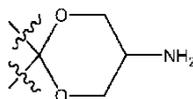
40 Como se usa en la presente memoria, el término "alquileo-oxi-alquileo" se refiere a alquileo-O-alquileo, y un ejemplo del cual es -C₂H₄-O-C₂H₄-.

Como se usa en la presente memoria, el término "alcoxilquilo" (o "alquiloxialquilo") se refiere a alquil-O-alquilo, y un ejemplo del cual es C₂H₅-O-C₂H₄-.

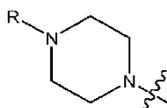
45 Como se usa en la presente memoria, la expresión "piperazina sustituida con 1,4-alquilo" (o "1,4-dialquilpiperazina") se refiere a



Como se usa en la presente memoria, el término "1,3-dioxan-5-amina" se refiere a



Como se usa en la presente memoria, el término "1-alquilpiperazina" se refiere a



en donde R es un grupo alquilo.

5 Como se usa en la presente memoria, el término "independiente", por ejemplo, como en "opcionalmente sustituido con uno o más grupos R³ independientes", significa que cuando el número de sustituyentes es más de uno (por ejemplo, dos o tres), estos sustituyentes múltiples pueden ser iguales o diferentes.

Como se usa en la presente memoria, el término "opcionalmente" (por ejemplo, como en "opcionalmente sustituido con") significa que el resto en cuestión está sustituido o no, y que la sustitución se produce sólo cuando es químicamente factible. Por ejemplo, H no puede estar sustituido con un sustituyente y un enlace covalente o un grupo -C(=O)- no puede estar sustituido con un sustituyente.

10 Como se usa en la presente memoria, un grupo "oxo" se refiere a =O.

Como se usa en la presente memoria, un grupo "carbonilo" se refiere a -C(O)- o -C(=O)-.

Como se usa en la presente memoria, un grupo "ciano" se refiere a -CN.

Como se usa en la presente memoria, un grupo "urea" se refiere a la estructura -NR_x-CO-NR_yR_z cuando se incluye terminalmente en un compuesto o -NR_x-CO-NR_y- cuando se incluye internamente en un compuesto.

15 Como se usa en la presente memoria, el término "sustituido", ya sea precedido por el término "opcionalmente" o no, se refiere a la sustitución de radicales de hidrógeno en una estructura dada con el radical de un sustituyente específico. Los sustituyentes específicos se describieron anteriormente en las definiciones y también a continuación en la descripción de compuestos y ejemplos de los mismos. A menos que se indique lo contrario, un grupo
20 opcionalmente sustituido puede tener un sustituyente en cada posición sustituible del grupo, y cuando puede sustituirse más de una posición en cualquier estructura con más de un sustituyente seleccionado de un grupo específico, el sustituyente puede ser el igual o diferente en cada posición. Un sustituyente en el anillo, tal como un heterocicloalquilo, se puede unir a otro anillo, tal como un cicloalquilo, para formar un sistema de anillo espirobicíclico, por ejemplo, ambos anillos comparten un átomo común. Como reconocerá un experto habitual en la
25 técnica, las combinaciones de sustituyentes previstas por esta invención son aquellas combinaciones que dan como resultado la formación de compuestos estables o químicamente viables.

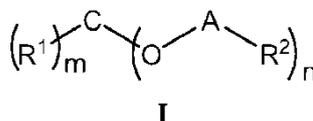
Por conveniencia y tal como se entiende comúnmente, la expresión "opcionalmente sustituido" sólo se aplica a las entidades químicas que pueden estar sustituidas con sustituyentes adecuados, no a aquellas que no pueden ser químicamente sustituidas. Por lo tanto, es eficaz sólo cuando es químicamente posible. Por ejemplo, cuando "R² es
30 H, alquilo, arilo, heteroarilo, -C(=O)-alquilo, -C(=O)-arilo o -C(=O)-heteroarilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más grupos Q¹ independientes". Aunque la frase "cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más grupos Q¹ independientes" se aplica gramaticalmente a H, los átomos de hidrógeno (H) no se pueden sustituir químicamente, por lo tanto, la frase no se aplica a H. Como otro ejemplo, cuando "L' es un enlace covalente, -C(=O)-, -C(=O)-alquileo, o alquileo, cada uno de los cuales está
35 opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴ independientes, "la frase" cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴ independientes "no se aplicará a un enlace covalente o -C(=O)- ya que estos dos no se pueden sustituir químicamente.

40 Como se usa en la presente memoria, el término "derivado" (o "análogo") se refiere a un compuesto que se deriva de un compuesto que no es similar en procesos químicos o físicos. Por ejemplo, si un átomo en un compuesto inicial es reemplazado por otro átomo o grupo de átomos, el compuesto resultante se considera como un derivado o análogo del compuesto inicial.

Como se usa en la presente memoria, el término "o" puede significar "o" o "y".

Descripción detallada de la invención

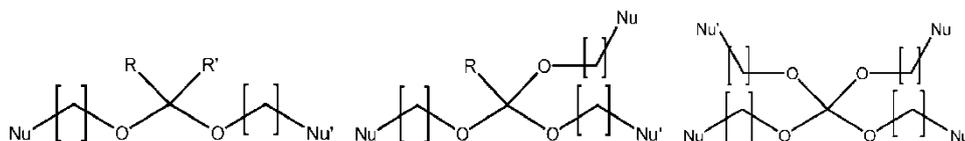
45 La presente invención proporciona una composición de resina epóxica que comprende una resina epóxica y un agente de curado de poliamina que comprende un compuesto representado por la Fórmula I:



en donde m es 2, 1, o 0; n es 2, 3, o 4; la suma de m y n es 4; cada R¹ es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterociclo, heterocicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, arilo, heteroarilo, alcoxilalquilo o alquino; cada A

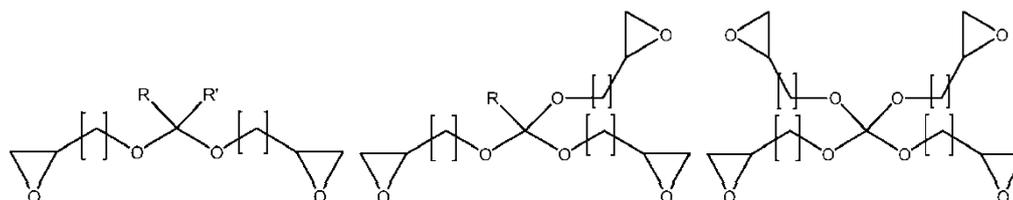
es como se define de acuerdo con la reivindicación 1. Cada R^2 es independientemente $-NHR^3$, en donde cada R^3 es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterociclo, alqueno, arilo o heteroarilo. Alternativamente, cada dos grupos $-O-A-R^2$, junto con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar independientemente un anillo de dioxanilo con no menos de 4 miembros de anillo y uno o más de los átomos de carbono del anillo, distintos del átomo de carbono al que están unidos los dos grupos $-O-A-R^2$, están independientemente sustituidos con uno o más grupos amino o aminoalquilo independientes en donde cada amino es independientemente un grupo amino primario o secundario.

Estos compuestos incluyen enlaces escindibles di, tri o polivalentes entre el núcleo y los grupos terminales nucleófilos. Como tales, se pueden usar como endurecedores o reticuladores para curar polímeros termoendurecibles tal como los epóxicos (debido a los grupos nucleófilos terminales), pero también pueden permitir la descomposición o degradación de las resinas curadas (debido a los enlaces escindibles). Estos compuestos pueden incluir la funcionalidad de formal, cetar, acetal, ortoéster, u ortocarbonato y tienden a ser lábiles a los ácidos. Ver a continuación los esquemas estructurales generales de dichos compuestos.



Aunque la síntesis de los aminoortoésteres terciarios se ha descrito en la técnica (véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. n° 3.786.029), la síntesis de los aminoortoésteres que contienen aminas primarias o secundarias no se ha señalado previamente. Como tal, otro aspecto de esta invención proporciona métodos para preparar los compuestos según la Fórmula I (por ejemplo, aminoortoésteres que contienen aminas primarias o secundarias, tiolortoésteres, y tiolortocarbonatos).

La presente invención también abarca el uso de los compuestos de la Fórmula I como amino-endurecedores para curar resinas epóxicas para obtener resinas reticuladas degradables. La patente de EE. UU. n° 5.932.682 describe el uso de diepóxidos que contienen cetar curados con anhídridos, para sistemas epóxicos retrabajables. Sin embargo, no se han descrito hasta ahora el curado de las resinas epóxicas a base de cetar, ortoéster u ortocarbonato con endurecedores a base de amina o tiol y su degradación ácida suave. Como tal, otro aspecto de esta invención es que proporciona un método para curar resinas de cetar, acetal, ortoéster u ortocarbonato de los tipos generales que se muestran a continuación, con endurecedores a base de aminas o tiol de esta invención usados para la producción de composiciones epóxicas retrabajables. Las resinas curadas de esta manera también están dentro del alcance de esta invención.



El uso de enlaces ortoéster y ortocarbonato también es adecuado para endurecedores basados en tiol. Los endurecedores de tiol sirven de base para los sistemas de curado rápido, comúnmente con tiempos establecidos de menos de 15 minutos.

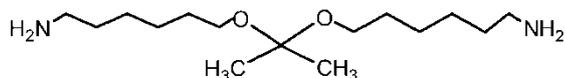
La presente invención incluye, como ejemplos no limitativos, endurecedores reciclables completamente ácidos, composiciones de resinas endurecedoras reciclables ácidas, resinas epóxicas retrabajables basadas en tiol de fraguado ultra rápido, resinas epóxicas retrabajables, resinas epóxicas lavables, resinas epóxicas ultra transparentes retrabajables, pastas epóxicas retrabajables, masillas epóxicas retrabajables, y otras composiciones similares. Estas composiciones se pueden degradar en condiciones ácidas, especialmente en condiciones débilmente ácidas. La presente invención incluye además, como ejemplos no limitativos, composiciones de resinas endurecedoras reciclables que son resistentes a la degradación en condiciones débilmente ácidas, y sólo se pueden disolver o retrabajar fácilmente en condiciones más fuertemente ácidas. Las ventajas de la presente invención incluyen, sin limitación, la capacidad de formar composiciones epóxicas fácilmente degradables por ácidos usando los compuestos de la Fórmula I donde se desea la capacidad de eliminar, invertir o reciclar de otro modo la composición epóxica o el o los componentes en contacto con las composiciones epóxicas. Por ejemplo, una composición proporcionada por la presente invención se puede usar para asentar un componente electrónico en un revestimiento epóxico y luego ese componente se puede recuperar, eliminar o reciclar en un momento posterior mediante la eliminación de la composición epóxica en condiciones que no dañen el componente o la estructura madre. Como otro ejemplo, se puede usar una composición proporcionada por la presente invención que sólo se puede disolver en condiciones más fuertemente ácidas para fabricar materiales compuestos de fibra de carbono, que en un momento posterior la fibra de carbono se pueda recuperar mediante la eliminación de la matriz epoxi en condiciones que no afecten significativamente de manera adversa las propiedades de la fibra de carbono. Como otro ejemplo, una

composición proporcionada por la presente invención que sólo se puede disolver en condiciones más fuertemente ácidas se puede usar en aplicaciones de construcción comerciales o residenciales, tales como suelos epóxicos o encimeras epóxicas, que en un momento posterior se pueden reciclar. Una ventaja adicional de la presente invención es la capacidad de reciclar dispositivos que contienen componentes de material de alto valor que se pueden volver a utilizar. Por ejemplo, el óxido de indio o el óxido de indio y estaño se pueden recuperar a partir de películas delgadas unidas entre sí en dispositivos que típicamente emplean adhesivos epóxicos, tales como teléfonos celulares, pantallas de televisión portátiles, y similares.

Los compuestos de la Fórmula I se pueden usar como endurecedores en composiciones epoxi para conseguir composiciones curadas que se pueden degradar en condiciones ácidas, que varían desde condiciones débilmente a fuertemente ácidas. Dicha estrategia es atractiva porque permite que las resinas comunes se combinen con nuevos endurecedores para la formación de materiales epóxicos con una variedad de propiedades mecánicas, adhesivas, electrónicas, térmicas, etc., a la vez que se pueden desmontar, disolver, o retrabajar. El desarrollo de sistemas epóxicos que emplean endurecedores de lábiles a ácidos donde la resina curada se puede desmontar rápidamente en condiciones ligeramente ácidas a la vez que se mantiene la integridad mecánica y adhesiva en el ambiente, como se describe en esta invención, es desconocido en la técnica anterior. Como tal, se describe: (1) el uso de ortoésteres para producir componentes endurecedores de composiciones epóxicas que permiten propiedades de degradación útiles, incluida la degradación en condiciones ligeramente ácidas; (2) el uso de restos de formal, cetal, acetal, derivados adecuados, y análogos como componente endurecedor en composiciones epóxicas; (3) el uso de restos de ortocarbonato, derivados adecuados, y análogos como componente endurecedor en composiciones epóxicas, (4) el uso de resinas epóxicas basadas en cetal, acetal, ortoéster u ortocarbonato con componentes endurecedores de poliamina no degradables para proporcionar composiciones que permiten útiles propiedades de degradación, incluida la degradación en condiciones ligeramente ácidas.

A continuación se muestran ejemplos de los compuestos usados en esta invención y los métodos para prepararlos y usarlos. Se pretende que sean ilustrativos y que no se interpreten como limitativos en modo alguno del alcance de esta invención.

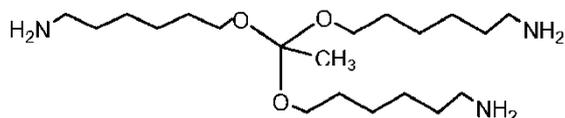
Ejemplo 1. Síntesis de amino cetal



Se colocaron N-(6-hidroxihexil)ftalimida (50 g, 202 mmol), 2,2-dimetoxipropano (21 g, 202 mmol), y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (192,3 mg, 1 mmol, 0,005 equiv.) en 200 mL de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 mL provisto de un aparato Dean Stark de 25 mL. La reacción se calentó a reflujo y la columna Dean Stark se vació cada 5 horas. Después de 20 horas, la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se concentró a presión reducida. El residuo bruto resultante se disolvió en 50 mL de THF y luego se añadió hidrato de hidrazina al 80% (80 g, 1.280 mmol) y la mezcla de reacción se calentó a reflujo nuevamente. Después de 10 horas, la reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, se filtró y se concentró a presión reducida. El crudo resultante se disolvió en diclorometano, la disolución se lavó con agua y salmuera, se secó con Na₂SO₄ y luego se concentró a presión reducida para dar 20 g del compuesto del título (72% de rendimiento).

¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): 3,39 (t, J = 6,8 Hz, 4H), 2,68 (t, J = 6,8 Hz, 4H), 1,56-1,51 (m, 4H), 1,47-1,42 (m, 4H), 1,34 (bs, 14H), 1,20 (bs, 4H), ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz): 99,5, 60,6, 42,2, 33,8, 30,1, 26,8, 26,3, 25,0.

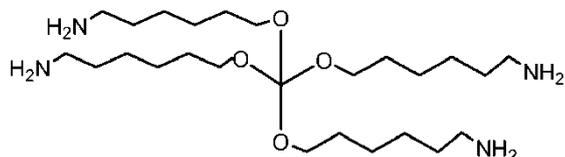
Ejemplo 2. Síntesis de amino ortoésteres



Se colocaron N-(6-hidroxihexil)ftalimida (140 g, 567 mmol), ortoacetato de trietilo (31 g, 195 mmol), y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (31,9 mg, 0,168 mmol, 0,0009 equiv.) en 700 mL de ciclohexano. La mezcla de reacción se calentó a reflujo y el etanol desprendido se eliminó por destilación del azeótropo de ciclohexano/etanol (temperatura del vapor 60-80,5°C). Después de que la temperatura del vapor de reacción alcanzó 80,5°C, la mezcla de reacción se calentó durante 30 minutos más. Posteriormente, la disolución se enfrió hasta la temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo bruto resultante se disolvió en 800 mL de THF y luego se añadió hidrato de hidrazina al 80% (222,3 g, 3,8 moles) y la reacción se calentó a reflujo. Después de 10 horas, la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se concentró a presión reducida. El crudo resultante se disolvió en diclorometano, la disolución se lavó con agua y salmuera, se secó con Na₂SO₄, y luego se concentró a presión reducida para dar 36 g del compuesto del título (49% de rendimiento).

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): 3,45 (t, $J = 6,8$ Hz, 6 H), 2,68 (t, $J = 6,8$ Hz, 6 H), 1,60-1,54 (m, 6 H), 1,49-1,29 (m, 27 H);
 ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz): 114,0, 61,8, 42,0, 33,6, 29,6, 26,7, 26,1, 20,1.

Ejemplo 3: Síntesis de amino ortocarbonatos

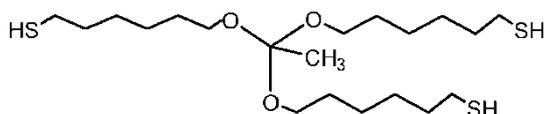


5 Se colocaron N-(6-hidroxihexil)ftalimida (20 g, 80,8 mmol), ortocarbonato de tetraetilo (4,13 g, 20 mmol) y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (3,4 mg, 0,0179 mmol, 0,0009 equiv.) en 100 mL de ciclohexano. La mezcla de reacción se calentó a reflujo y el etanol desprendido se eliminó mediante destilación del azeótropo de ciclohexano/etanol (temperatura del vapor 60°C). Después de que la temperatura del vapor de reacción alcanzara 80,5°C, la reacción se calentó durante 30 minutos adicionales. Posteriormente, la disolución se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo bruto resultante se disolvió en 50 ml de THF y luego se añadió hidrato de hidrazina al 80% (36 g, 576 mmol) y la reacción se calentó a reflujo. Después de 10 horas, la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se concentró a presión reducida. El crudo resultante se disolvió en diclorometano, la disolución se lavó con agua y salmuera, se secó con Na_2SO_4 , y luego se concentró a presión reducida para dar 4,5 g del compuesto del título (47% de rendimiento).

15 ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): 3,49 (t, $J = 6,8$ Hz, 8 H), 2,68 (t, $J = 6,8$ Hz, 8 H), 1,63-1,56 (m, 8 H), 1,48-1,32 (m, 24 H), 1,17 (s, 8H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz): 119,5, 62,6, 42,1, 33,7, 29,2, 26,7, 26,1.

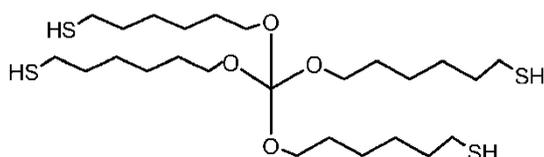
Ejemplo 4. No de acuerdo con la invención. Síntesis de tiol ortoésteres



20 Se colocaron 6-clorohexan-1-ol (100 g, 735 mmol), ortoacetato de trietilo (36 g, 204 mmol) y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluenosulfónico (38 mg, 0,222 mmol) en 700 mL de ciclohexano. La mezcla de reacción se calentó a reflujo y el etanol desprendido se eliminó por destilación del azeótropo de ciclohexano/etanol (temperatura del vapor 60-80,5°C). Después de que la temperatura del vapor de reacción alcanzó 80,5°C, la mezcla de reacción se calentó durante 60 minutos adicionales. Posteriormente, la disolución se enfrió hasta la temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo bruto resultante se disolvió en 1.000 mL de DMF y luego se añadió K_2CO_3 (191,6 g, 1,39 mol). Después de agitar durante 20 horas, la disolución de reacción se filtró, se concentró a presión reducida, luego se añadió agua, se extrajo con DCM, se lavó con salmuera, se secó sobre Na_2SO_4 anhidro y luego se concentró a presión reducida. El residuo bruto resultante se disolvió en 144 mL de THF y se añadió hidrato de hidrazina al 50% (72 g, 0,72 mol) y la mezcla de reacción se calentó a 35°C. Después de 12 horas, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se concentró a presión reducida. El crudo resultante se disolvió en diclorometano, la disolución se lavó con agua y salmuera, se secó con Na_2SO_4 , y luego se concentró a presión reducida para dar 32 g del compuesto del título (41,8% de rendimiento).

30 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 1,34 (t, $J = 7,6$ Hz), 1,36-1,43 (m), 1,43 (s), 2,52 (q, $J_{\text{av}} = 7,4$ Hz), 3,43 (t, $J_{\text{av}} = 6,6$ Hz).

Ejemplo 5. No de acuerdo con la invención. Síntesis de tiol ortocarbonatos



35 La mezcla de etanotioato de S-6-hidroxihexilo (20 g, 114 mmol), ortocarbonato de tetraetilo (4,2 g, 21,9 mmol) y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluenosulfónico (8 mg, 0,047 mmol) se calentó a 150°C y el etanol desprendido se eliminó por destilación (temperatura del vapor 35-78°C). Después de la reacción, la temperatura del vapor alcanzó 78°C y la mezcla de reacción se calentó durante 60 minutos adicionales. Posteriormente, la disolución se enfrió hasta la temperatura ambiente, se añadió K_2CO_3 (2 g, 14,5 mmol) y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo bruto resultante se disolvió en 300 mL de THF y se añadió hidrato de hidrazina al 80% (19 g, 0,304 mol) y la mezcla de reacción se calentó a 50°C. Después de 3 horas, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se concentró a presión reducida. El crudo resultante se disolvió en diclorometano, y la disolución se lavó con agua y salmuera, se secó con Na_2SO_4 , y luego se concentró a presión reducida para dar 6,5 g del compuesto

del título (54,6% de rendimiento). ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): 1,34 (t, $J_{\text{av}} = 7,8$ Hz), 1,37-1,42 (m), 1,56-1,65 (m), 2,52 (q, $J_{\text{av}} = 7,4$), 3,49 (t, $J = 6,8$ Hz).

Ejemplo 6. Curado de diglicidil éter del bisfenol A con endurecedores de amina

5 El diglicidil éter del bisfenol A [BPADGE] es una resina estándar utilizada en la industria de los materiales epóxicos. BPADGE (peso equivalente de epóxido = 180-182) se mezcló con los diferentes endurecedores de cleavamina y luego se colocó en un recipiente circular de aluminio de 5 x 3 mm. Las muestras se curaron a 100°C en el horno, y luego la resina se retiró del recipiente.

Ejemplo 6A. El mismo procedimiento que el descrito inmediatamente antes se llevó a cabo con 100 partes de BPADGA y 38 partes de amina cetil del Ejemplo 1 para dar un sólido duro exento de pegajosidad.

10 **Ejemplo 6B.** El mismo procedimiento que el descrito inmediatamente antes se llevó a cabo con 100 partes de BPADGA y 35 partes de amina ortoéster del Ejemplo 2 para dar un sólido duro exento de pegajosidad.

Ejemplo 6C. El mismo procedimiento que el descrito inmediatamente antes se llevó a cabo con 100 partes de BPADGA y 33 partes de amina ortocarbonato del Ejemplo 3 para dar un sólido duro exento de pegajosidad.

Ejemplo 7. Curado de diglicidil éter del bisfenol A con endurecedores de amina tiol

15 Se mezclaron diferentes endurecedores de tiol con BPADGE (peso equivalente de epóxido = 185-192) y se usó 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol [TDMAP] como acelerador. Las muestras se curaron a temperatura ambiente en un plato de plástico. La gelificación de la formulación se hizo visible en menos de una hora.

20 **Ejemplo 7A.** No de acuerdo con la invención. Se llevó a cabo el mismo procedimiento que el descrito inmediatamente antes con 100 partes de BPADGA, 75 partes de tiol ortoéster del Ejemplo 4, y 8 partes de TDMAP para dar un sólido duro, exento de pegajosidad.

Ejemplo 7B. No de acuerdo con la invención. Se llevó a cabo el mismo procedimiento que el descrito inmediatamente antes con 100 partes de BPADGA y 72 partes de tiol ortocarbonato del Ejemplo 5, y 8 partes de TDMAP para dar un sólido duro, exento de pegajosidad.

Ejemplo 8. Desmontaje de resinas BPADGE/CLEAVAMINA

25 Las resinas epóxicas curadas se colocaron en una disolución de agua/etanol/ácido acético (50/45/5 por ciento, respectivamente), pero también se pudieron colocar en agua/etanol (50/50 por ciento, respectivamente), a 50°C. Después de 12 h, se examinaron las resinas. Las muestras 6A, 6B y 6C se disolvieron completamente en el período de 12 horas en la disolución ácida, quedando sólo 6D en pequeños trozos similares a gel. En un contraste drástico, todas las resinas permanecieron como resinas duras y exentas de pegajosidad después de la inmersión prolongada
30 en la disolución no ácida, sin pérdida de peso detectada después de la inmersión.

Ejemplo 9.

35 Se demostró un ejemplo de las características nuevas de este material epóxico degradable. Una taza de té de porcelana que se había roto en dos piezas se volvió a pegar usando una formulación de cleavamina-HT/BPADGE. Después del curado, había cantidades apreciables de resina curada dura en la superficie que rodea el lugar de la unión. Después de la inmersión de la taza de té en una disolución al 10% de ácido acético en etanol/agua (mezcla 1:1), la resina derramada se disolvió o se pudo retirar de la superficie, permaneciendo firme la adherencia de la unión. La unión recién pegada no se pudo separar a mano.

Ejemplo 10.

40 Se demostró un ejemplo de las características nuevas de este material epóxico degradable. Un tubo de cristal de cuarzo que se había roto en dos piezas se volvió a pegar utilizando una formulación mercaptocleave-HQ/BPADGE (como en el ejemplo 7b). Después del curado, el epoxi endurecido que se derramó por la unión prensada se eliminó fácilmente después de sumergir el tubo de cuarzo en una mezcla 1:1 de etanol y vinagre blanco durante dos horas. Cualquier epoxi que no se disolvió se limpió fácilmente del cuarzo con una toalla de papel. La unión pegada permaneció intacta después de la inmersión.

45 Otras formas de realización

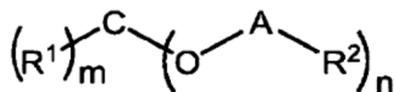
La invención se ha descrito anteriormente con referencia a ejemplos específicos y realizaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epóxica, que comprende

una resina epóxica; y

un agente de curado de poliamina que comprende un compuesto que tiene la Fórmula I:



I

5

en donde:

m es 2, 1, o 0;

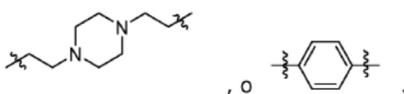
n es 2, 3, o 4;

la suma de m y n es 4;

10

cada R¹ es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterociclo, heterocicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, arilo, heteroarilo, alquiloxialquilo, o alquinilo;

cada A es independientemente etileno, propileno, isopropileno, butileno, iso-butileno, hexileno, etileno-oxi-etileno, etileno-amino-etileno,



15

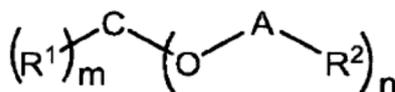
cada R² es independientemente -NHR³, en donde cada R³ es independientemente hidrógeno, alquilo, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, cicloalquilo, heterociclo, alqueno, arilo o heteroarilo;

o, cada dos grupos -O-A-R², junto con el átomo de carbono al que están unidos, pueden formar independientemente un anillo de dioxanilo con no menos de 4 miembros de anillo y uno o más de los átomos de carbono del anillo, distintos del átomo de carbono al que están unidos los dos grupos -O-A-R², están independientemente sustituidos con uno o

20

más grupos amino o aminoalquilo independientes en donde cada amino es independientemente un grupo amino primario o secundario.

2. Una matriz epóxica reticulada derivada de una resina epóxica y un grupo reticulante derivado de un agente de curado de poliamina que tiene la estructura representada mediante la Fórmula I:



Fórmula 1

25

en donde:

m es 2, 1, o 0;

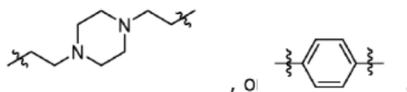
n es 2, 3, o 4;

la suma de m y n es 4;

30

cada R¹ es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterociclo, heterocicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, arilo, heteroarilo, alquiloxialquilo, o alquinilo;

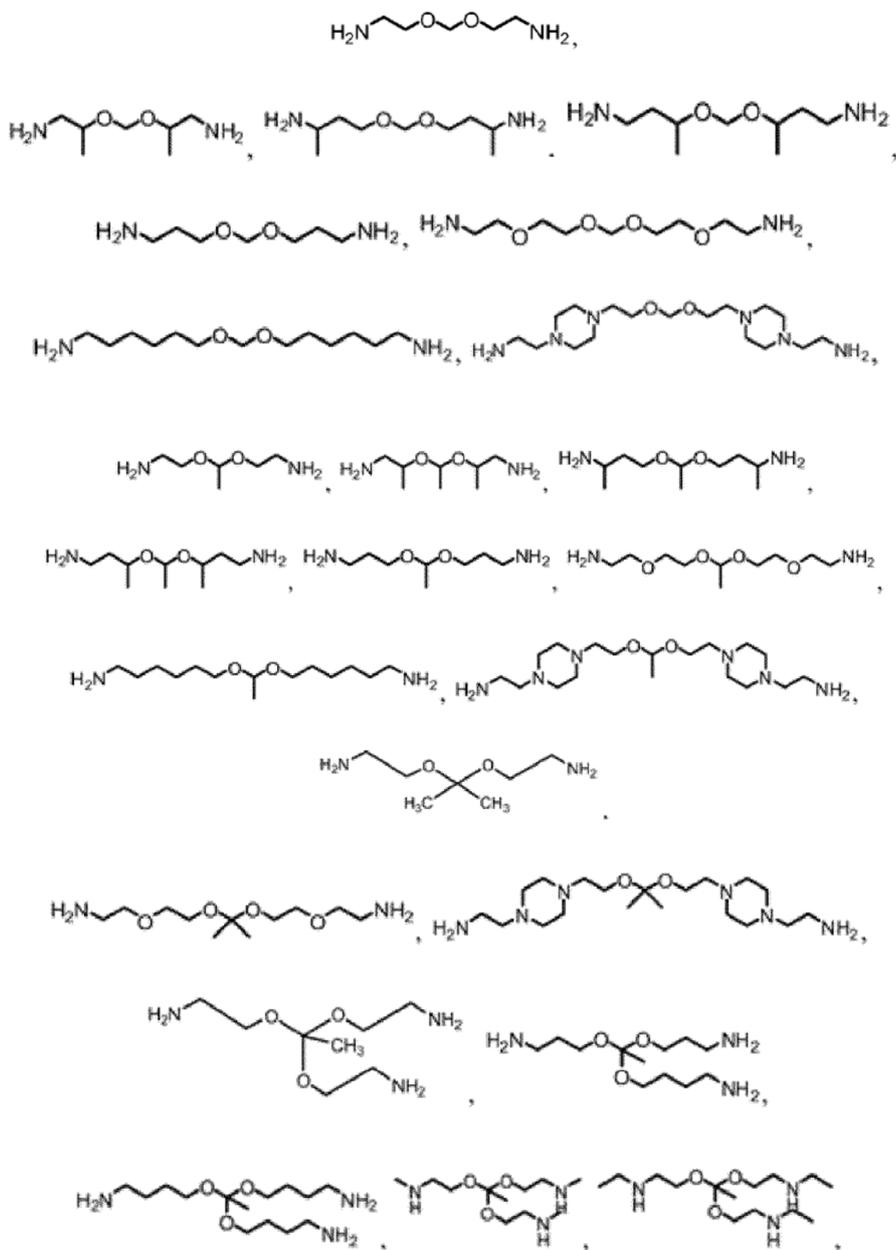
cada A es independientemente etileno, propileno, isopropileno, butileno, iso-butileno, hexileno, etileno-oxi-etileno, etileno-amino-etileno,

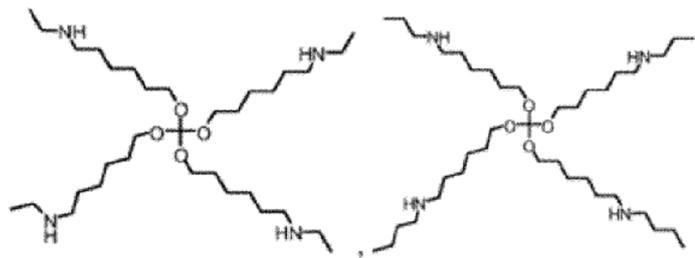
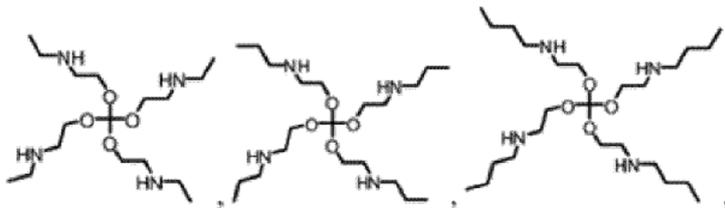
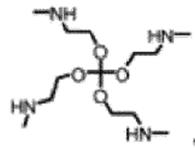
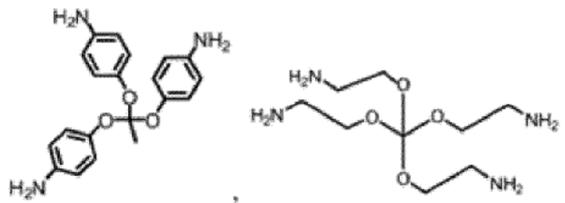
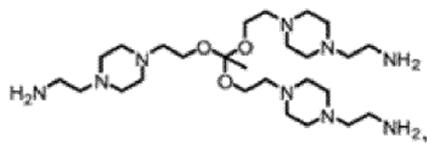
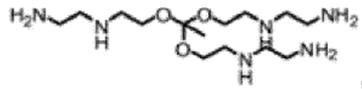
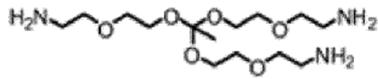
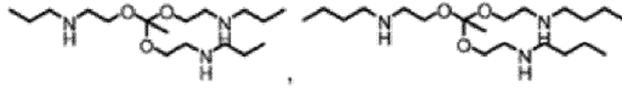


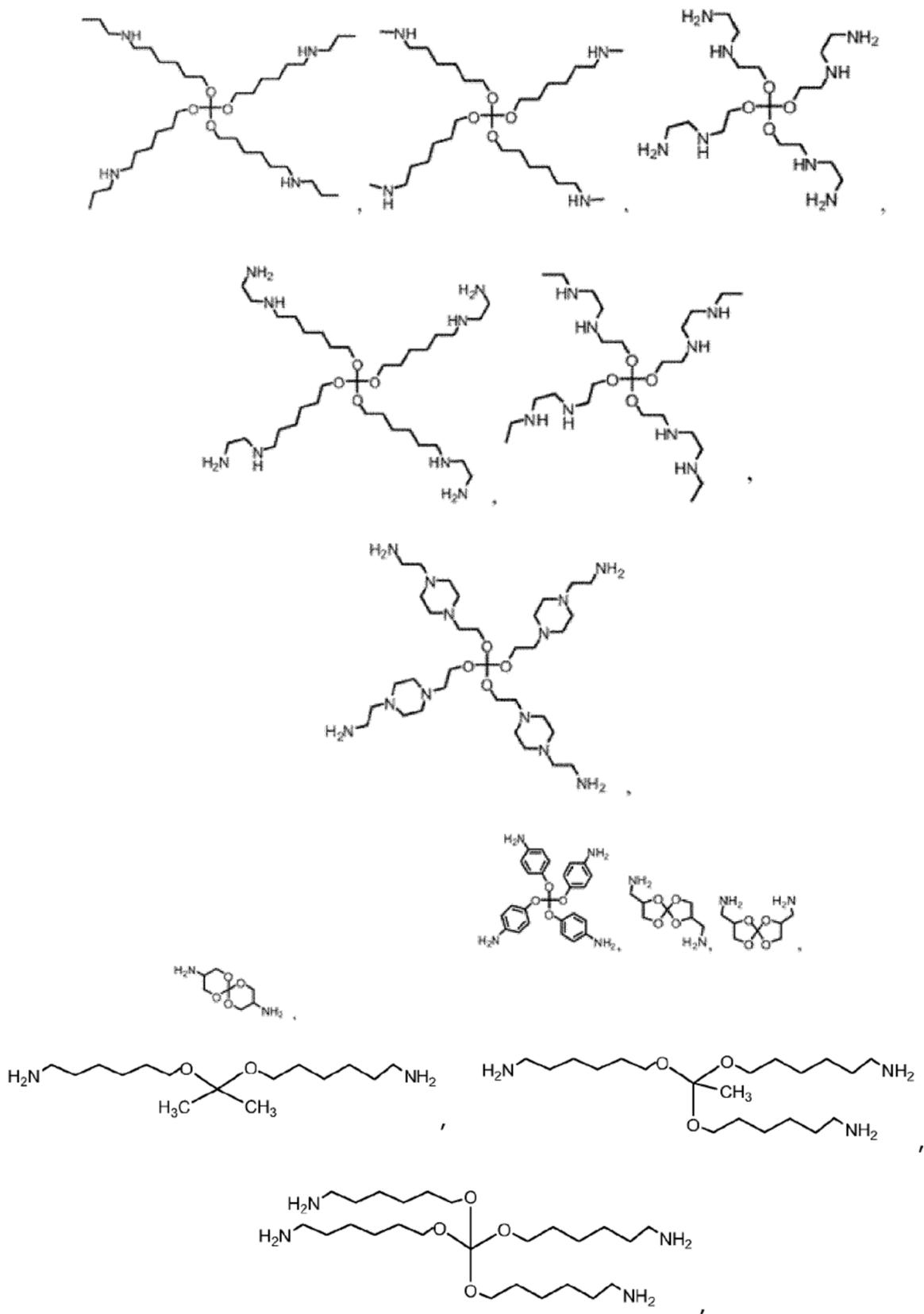
cada R^2 es independientemente $-NHR^3$, donde cada R^3 es independientemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterociclo, alquenoilo, arilo o heteroarilo;

5 dos grupos $-O-A-R^2$, junto con el átomo de carbono al que están unidos pueden formar independientemente un anillo de dioxanilo, con no menos de 4 miembros de anillo y uno o más de los átomos de carbono del anillo, distintos del átomo de carbono al que están unidos los dos grupos $-O-A-R^2$, están independientemente sustituidos con uno o más grupos amino o aminoalquilo independientes en donde cada amino es independientemente un grupo amino primario o secundario.

10 3. La composición de resina epóxica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente de curado de poliamina que tiene la Fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en:

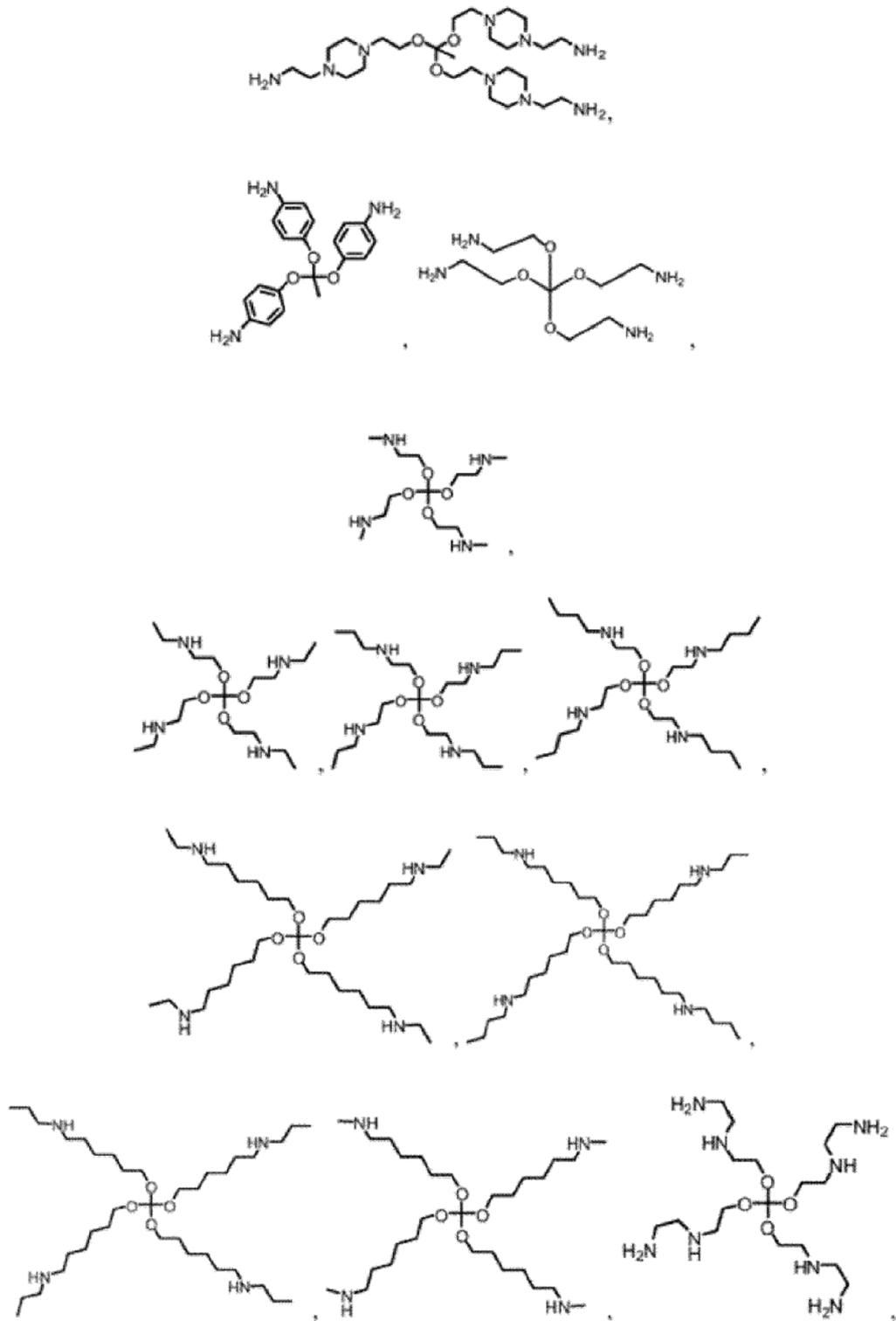


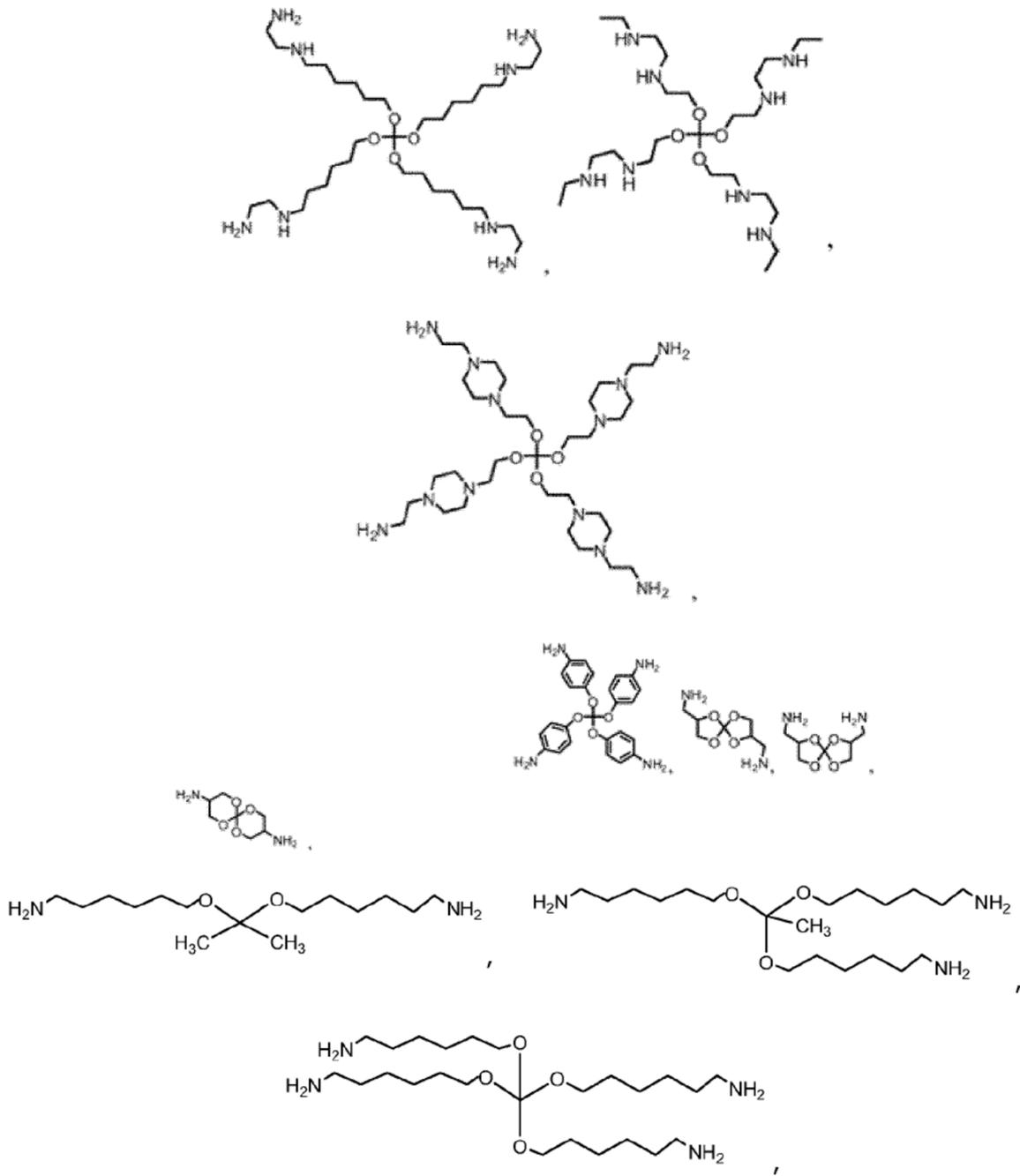




y.

4. La matriz epóxica reticulada de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el agente de curado de poliamina que tiene la fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en:





y.

5. El uso de la composición de resina epóxica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3, como un material adhesivo.

6. El uso de la composición de resina epóxica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3, como un material de revestimiento.