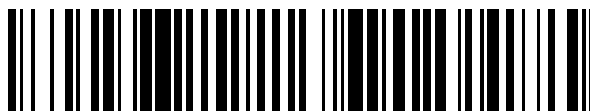


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 751**

51 Int. Cl.:

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 211/18 (2006.01)

C07C 255/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2016** **E 16173867 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018** **EP 3255032**

54 Título: **2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina, un procedimiento de preparación y uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2019

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
RÜFER, ALEXANDER MARTIN;
RITTSTEIGER, ANNE;
NITZ, JÖRG-JOACHIM;
KOHLSTUK, STEPHAN;
ORTELT, MARTINA;
FUCHSMANN, DIRK;
DEMMING, MICHAEL;
STEMMER, CHRISTINE;
OTT, DENISE y
STASCH, ANJA

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 702 751 T3

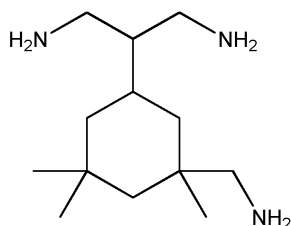
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina, un procedimiento de preparación y uso

Objeto de la invención es una nueva amina con la denominación 2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina (AM-CPDA), en lo que sigue denominada AM-CPDA, un procedimiento de preparación y el uso.

- 5 2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina (AM-CPDA), en lo que sigue denominada AM-CPDA, tiene la estructura química tal como se representa en la fórmula estructural 1.



Fórmula estructural 1: 2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina (AM-CPDA)

- 10 Es conocido que las aminas pueden ser empleadas como endurecedores en sistemas epoxídicos. Las resinas epoxídicas son prepolímeros que contienen por molécula dos o más grupos epóxido. La reacción de estas resinas con una serie de agentes de endurecimiento conduce a polímeros reticulados. Una perspectiva sobre posibles resinas y endurecedores, así como su uso y propiedades, se proporciona en *H. Schumann, "Handbuch Betonschutz durch Beschichtung" Expert Verlag 1992, páginas 396-428.*

- 15 El documento EP 1 216 985 se refiere a un procedimiento para la preparación de 3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexilamina a partir de isofofonitrilo. Este compuesto se utiliza como endurecedor en composiciones de resinas epoxídicas.

El documento WO 2010/009994 se refiere a un procedimiento para la preparación de 3-aminometil-1-ciclohexilamina a partir de ciclohexanona. Este compuesto se utiliza asimismo como endurecedor en composiciones de resinas epoxídicas.

- 20 La misión era encontrar una nueva amina que fuese adecuada para el endurecimiento de sistemas epoxídicos.

La misión era encontrar un procedimiento para la preparación de 2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina.

Objeto de la invención es la diamina 2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina conforme a la fórmula estructural en la fórmula 1.

- 25 Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de 2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina, mediante

- A) reacción de isofofonitrilo y malonitrilo para dar el producto intermedio 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malonitrilo,
y
30 B) hidrogenación de 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malonitrilo en presencia de al menos un catalizador.

- 35 La preparación del compuesto 2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina de acuerdo con la invención tiene lugar en la primera etapa A) a través de una condensación de Knoevenagel entre isofofonadiamina y malonitrilo. La reacción puede llevarse a cabo en disolvente o en un sistema de reacción exento de disolvente bajo condiciones de reacción suaves, preferiblemente a 20-40 °C y a presión normal. Como catalizadores se emplean preferiblemente cloruro de zirconilo o piperidina. Después de la reacción completa de los reaccionantes puede precipitar como sólido el producto intermedio 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malonitrilo (véase la fórmula estructural 2) mediante enfriamiento de la solución de reacción. Una purificación adicional puede tener lugar, p. ej., mediante destilación.

- 40 La preparación de 2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina (AM-PCDA) a partir de 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malonitrilo tiene lugar en la etapa B) a través de hidrogenación, que puede llevarse a

cabo en una o en varias etapas. En el caso de utilizar varias reacciones de hidrogenación, las distintas etapas pueden llevarse a cabo en un reactor con diferentes zonas de catalizador o en varios reactores separados o conectados en serie.

5 Preferiblemente, la hidrogenación tiene lugar en reacciones de lecho fijo. Tipos de reactores adecuados son, p. ej., hornos de cuba, reactores de rejilla o reactores de haces de tubos. También es posible conectar uno tras otro varios reactores de lecho fijo para la hidrogenación, haciéndose funcionar a cada uno de los reactores, a elección, en un modo de lecho fluido o de sumidero.

10 En calidad de catalizadores pueden emplearse, en principio, todos los catalizadores que catalicen la hidrogenación de grupos nitrilo con hidrógeno. Particularmente adecuados son catalizadores de níquel, cobre, hierro, paladio, rodio, rutenio y cobalto, muy particularmente catalizadores de paladio, rutenio y cobalto. Para aumentar la actividad, selectividad y/o vida útil, los catalizadores pueden contener metales de dotación adicionales u otros agentes de modificación. Metales de dotación típicos son, p. ej., Mo, Fe, Ag, Cr, Ni, V, Ga, In, Bi, Ti, Zr y Mn, así como las tierras raras. Agentes de modificación típicos son, p. ej., aquellos con los que se puede influir sobre las propiedades ácido-base de los catalizadores, preferiblemente metales alcalinos y alcalinotérreos o bien sus compuestos, preferiblemente compuestos de Mg y Ca, así como ácido fosfórico o ácido sulfúrico, así como sus compuestos.

20 Los catalizadores pueden emplearse en forma de polvos o cuerpos moldeados tales como, p. ej., productos extrudidos o polvos prensados. Pueden pasar a emplearse contactos completos, catalizadores del tipo Raney o catalizadores con soporte. Se prefieren catalizadores del tipo Raney y catalizadores con soporte. Materiales de soporte adecuados son, p. ej., dióxido de silicio, óxido de aluminio, aluminosilicatos, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, kieselgur, óxidos mixtos de aluminio-silicio, óxido de magnesio y carbón activo. El metal activo puede aplicarse sobre el material de soporte de una manera conocida por el experto en la materia tal como, p. ej., mediante impregnación, pulverización o precipitación. En función del tipo de la preparación del catalizador son necesarias otras etapas de preparación conocidas por el experto en la materia, tales como, p. ej., secado, calcinación, conformación y activación. Para la conformación pueden añadirse opcionalmente otros coadyuvantes, tales como, p. ej., grafito o estearato de magnesio. El volumen necesario de los catalizadores de hidrogenación a emplear se orienta en función de la presión de trabajo, la temperatura, la concentración y el valor LHSV (velocidad espacial horaria del líquido) dependiente de la actividad del catalizador que deban mantenerse con el fin de garantizar una hidrogenación lo más completa posible.

30 Para la preparación de la diamina AM-CPDA de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente catalizadores de hidrogenación a base de paladio y/o cobalto. Estos catalizadores presentan una actividad particularmente buena para alcanzar un elevado rendimiento.

Los catalizadores pueden emplearse en forma de polvos o catalizadores de lecho fijo. La hidrogenación puede tener lugar en un modo de funcionamiento en tandas o en instalaciones hechas funcionar de manera continua. Las condiciones de reacción para la hidrogenación se encuentran entre 20-120°C y 20-300 bares.

35 La hidrogenación puede llevarse a cabo en una o varias etapas. Preferiblemente, la hidrogenación se lleva a cabo en dos etapas. En este caso, en la primera etapa se eligen condiciones de reacción de 20-120°C y 20-300 bares, preferiblemente de 40-100°C y 25-150 bares y de manera particularmente preferida de 60-90°C y 40-80 bares. En la segunda etapa de la hidrogenación, se eligen condiciones de reacción de 20-120°C y 20-300 bares, preferiblemente de 50-115°C y 50-200 bares y de manera particularmente preferida de 80-110°C y 80-140 bares.

40 En la primera etapa de la hidrogenación se emplea preferiblemente un catalizador de paladio. En la segunda etapa de la hidrogenación se emplea preferiblemente un catalizador de tipo Raney. El catalizador presenta de manera particularmente preferida después de la activación en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso) añadiéndose las proporciones hasta 100%, referidas a los metales contenidos:

45 Cobalto: 57 a 84% en peso
Aluminio: 10 a 40% en peso
Cromo: 1 a 2% en peso
Níquel: 2 a 4% en peso

y con tamaños de partículas del catalizador, es decir, de las partículas de granulado con una distribución estadística entre 3 y 7 milímetros (mm), en donde hasta 10 por ciento de las partículas pueden encontrarse también fuera del intervalo mencionado del límite inferior o límite superior mencionado, pero también en cada caso hasta 10 por ciento por fuera del intervalo mencionado del límite inferior y límite superior mencionados.

55 La mezcla de reacción que abandona la hidrogenación se continúa purificando con los métodos habituales, con el fin de obtener una AM-CPDA con la calidad deseada. En este caso, pueden pasar a emplearse todos los métodos de separación habituales, tales como, p. ej., destilación, evaporación rápida, cristalización, extracción, sorción, permeación, separación de fases o combinaciones de las mencionadas. La purificación puede llevarse a cabo de

forma continua, escalonadamente, en una o varias etapas, en vacío o bajo presión. La purificación de AM-CPDA se lleva a cabo preferiblemente mediante destilación.

- 5 Preferiblemente, la purificación se alcanza mediante destilación bajo presión y/o en vacío en varias etapas. Para ello, se pueden utilizar columnas de destilación arbitrarias con y sin estructuras internas, tales como, p. ej., desflemadores, tabiques, estructuras internas no ordenadas o apilamientos, estructuras internas ordenadas o empaquetamientos, fondos con o sin conducción forzada.

Aplicación como endurecedores epoxídicos:

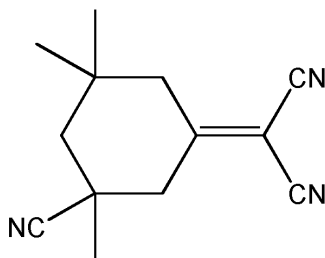
Objeto de la invención es también el uso de 2-(3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina como endurecedor en composiciones de resinas epoxídicas.

- 10 Como componente de resina epoxídica entran en consideración, en principio, todas las resinas epoxídicas que pueden ser endurecidas con aminas. A las resinas epoxídicas pertenecen, p. ej., poliepóxidos a base de diglicidiléter de bisfenol A, diglicidiléter de bisfenol F o tipos cicloalifáticos. Sin embargo, preferiblemente se emplean resinas epoxídicas a base de bisfenol A y eventualmente las basadas en bisfenol F - eventualmente también en mezcla - .
- 15 En este caso, las resinas y los endurecedores se emplean preferiblemente en cantidades equivalentes. Sin embargo, también son posibles desviaciones de la relación estequiométrica.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de 2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina (AM-CPDA)

Etapa A): Síntesis de 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malononitrilo



- 20 Fórmula 2: 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malononitrilo

- En un matraz de tres bocas de 2 L con dos embudos de goteo se dispusieron 372 g de isofofonitrilo (IPN) con 340 g de etanol (EtOH). El contenido del reactor se mantuvo a la temperatura ambiente.
- 165 g de malononitrilo se diluyeron con 100 g de EtOH y se dispusieron en un embudo de goteo.
- 25 - 1 g de piperidina como catalizador se diluyó con 10 g de EtOH y se cargo al segundo embudo de goteo.
- A continuación, el contenido de los dos embudos de goteo se añadió simultáneamente gota a gota al reactor, y el reactor se agitó durante una hora a la temperatura ambiente.
- La mezcla de producto resultante se enfrió hasta 10°C, y el producto 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malononitrilo que precipitaba en este caso se separó por filtración.
- 30 - La purificación adicional tuvo lugar a través de una recristalización en etanol frío y una subsiguiente filtración y secado en el armario de secado en vacío (45°C, 10 mbar, 3 h).
- La composición del producto se determinó mediante cromatografía de gases.

El rendimiento ascendió a 93% en peso de 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malononitrilo.

- 35 Etapa B1): Hidrogenación parcial de 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malononitrilo, 1ª etapa de hidrogenación

- En un autoclave de presión de 2 L con cesta para catalizador se incorporaron 150 ml del catalizador de lecho sólido Pd/óxido de aluminio (Pd al 1% en peso).
- Para la reacción se dispuso 1 L de solución con 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malononitrilo (producto de la Etapa A) al 10% en peso en tetrahidrofurano (THF).
- 40 - La reacción tuvo lugar a 75°C, 50 bares de hidrógeno durante 5 h.
- La solución de producto completa se extrajo del reactor.

- La composición de la solución de producto se determinó mediante cromatografía de gases.

Etapa B2: 2ª etapa de hidrogenación: Hidrogenación completa de la solución de producto de la Etapa B1.

- 5
- En un autoclave de presión de 2 L con cesta para catalizador se incorporaron 150 ml de granulados de aleación de cobalto activados según Raney como lecho fijo. En este caso, el catalizador presenta la siguiente composición en porcentaje en peso (%), sumándose las proporciones hasta 100% en peso, referido a los metales contenidos:
- 10
- | | |
|-----------|---------------|
| Cobalto: | 75,9% en peso |
| Aluminio: | 20,0% en peso |
| Cromo: | 1,5% en peso |
| Níquel: | 2,6% en peso |

Se empleó una fracción de tamiz del catalizador con una distribución estadística entre 2,0 y 5,0 milímetros (mm), pudiendo encontrarse hasta el 10% de las partículas por encima del límite superior mencionado y hasta el 10% de las partículas por debajo del límite inferior mencionado.

- 15
- Para la reacción se dispuso 1 L de solución de reacción (producto parcialmente hidrogenado de la Etapa B1 en THF).
 - La reacción tuvo lugar a 100°C, 100 bares de hidrógeno durante 5 h.
 - La composición de la solución de producto se determinó mediante cromatografía de gases.
 - Para el empleo de AM-CPDA como endurecedor en sistemas de resina epoxídica, el producto obtenido se purificó mediante destilación.

20 El rendimiento de la hidrogenación en dos etapas ascendió a 76% en peso de AM-CPDA referido al dinitrilo empleado de la Etapa A.

Ejemplo 2: AM-CPDA como endurecedor en sistemas de resinas epoxídicas

25 Como resina epoxídica se utilizó la resina estándar Epikote 828 de la razón social Hexion con un peso equivalente de epóxido de 188 g/val. Éste se mezcló en coincidencia estequiométrica de los equivalentes de H con el componente endurecedor a AM-CPDA (véase la Tabla 1), y la temperatura de transición vítrea (Tg) se determinó después de un tiempo de permanencia de una hora a una temperatura de endurecimiento definida (Tabla 2). Las conversiones de la reacción respectiva se determinaron a través del efecto de calor absorbido de la reacción de endurecimiento en relación con el efecto de calor máximo (Tabla 3).

Tabla 1: Relación de resina a endurecedor

Componente endurecedor AM-CPDA (g)	100
Cantidad resina epoxídica (g) por cada 100 g de endurecedor	496

30 Tabla 2: Temperaturas de transición vítrea (Tg) después de endurecimiento durante 1 h a diferentes temperaturas

Tg máx. (DSC)	182°C
Tg después de 1 h 50°C	48°C
Tg después de 1 h 70°C	84°C
Tg después de 1 h 90°C	111°C
Tg después de 1 h 110°C	129°C
Tg después de 1 h 130°C	152°C
Tg después de 1 h 150°C	170°C

Tabla 3: Conversiones

Conversión después de 1 h 50°C	56 %
Conversión después de 1 h 70°C	71 %
Conversión después de 1 h 90°C	80 %
Conversión después de 1 h 110°C	91 %

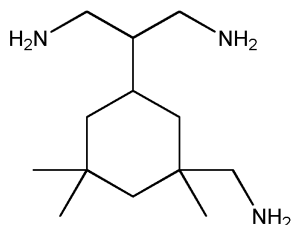
ES 2 702 751 T3

Conversión después de 1 h 130°C	95 %
Conversión después de 1 h 150°C	100 %

Como puede reconocer fácilmente el experto en la materia, con ayuda de la Tabla 1, la Tabla 2 y la Tabla 3, la AM-CPDA se adecua como componente endurecedor en sistemas de resinas epoxídicas.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de la fórmula estructural 1



Fórmula estructural 1

- 5 2. Procedimiento para la preparación de 2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina, mediante
- A) reacción de isoforonitrilo y malononitrilo para dar el producto intermedio 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malononitrilo,
- 10 y B) hidrogenación de 2-(3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexilideno)malononitrilo en presencia de al menos un catalizador.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la hidrogenación en la Etapa B) se lleva a cabo a 20-120°C y a 20-300 bares.
4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la hidrogenación en la Etapa B) se lleva a cabo en dos etapas a 20-120°C y a 20-300 bares.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la hidrogenación en la Etapa B) se lleva a cabo en dos etapas a 20-120°C y a 20-300 bares.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 4-5, en el que la hidrogenación en la primera etapa se lleva a cabo a 40-100°C y a 25-150 bares, y en la segunda etapa se lleva a cabo a 50-115°C y a 50-200 bares.
- 20 7. Procedimiento según las reivindicaciones 4-5, en el que la hidrogenación en la primera etapa se lleva a cabo a 60-90°C y a 40-80 bares, y en la segunda etapa se lleva a cabo a 80-110°C y a 80-140 bares.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2-7, caracterizado por que se emplean catalizadores elegidos de níquel, cobre, hierro, paladio, rodio, rutenio y cobalto.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2-8, caracterizado por que como catalizadores se emplean catalizadores de paladio y/o cobalto.
- 25 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2-9, caracterizado por que como catalizadores se emplean catalizadores de tipo Raney o catalizadores con soporte.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2-10, caracterizado por que como catalizador se emplea un catalizador a base de granulados de aleación de cobalto activadas según Raney, en donde el catalizador, después de la activación, presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso)
- 30 añadiéndose las proporciones hasta 100%, referidas a los metales contenidos:
- | | |
|-----------|------------------|
| cobalto: | 57 a 84% en peso |
| aluminio: | 10 a 40% en peso |
| cromo: | 1 a 2% en peso |
| níquel: | 2 a 4% en peso |
- 35 y con tamaños de partículas del catalizador, es decir, de las partículas de granulado con una distribución estadística entre 3 y 7 milímetros (mm), en donde hasta 10 por ciento de las partículas pueden encontrarse también fuera del intervalo mencionado del límite inferior o límite superior mencionado, pero también en cada caso hasta 10 por ciento por fuera del intervalo mencionado del límite inferior y límite superior mencionados

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2-11, caracterizado por que la hidrogenación tiene lugar en reacciones de lecho fijo, preferiblemente en hornos de cuba, reactores de rejilla o reactores de haces de tubos

5 13. Uso de 2-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)propan-1,3-diamina como endurecedor en composiciones de resinas epoxídicas.