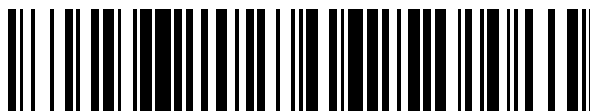


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 464**

51 Int. Cl.:

C08G 73/14 (2006.01)

C08G 69/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2012** **PCT/US2012/070192**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013** **WO13090933**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012** **E 12858583 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017** **EP 2791208**

54 Título: **Sistema disolvente de baja toxicidad para resinas de poliamidaimida y fabricación de sistemas disolventes**

30 Prioridad:

15.12.2011 US 201161576247 P

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

10.11.2017

73 Titular/es:

FUJIFILM HUNT CHEMICALS U.S.A., INC. (20.0%)
40 Boroline Road
Allendale, NJ 07401, US;
SIDENSTICK, JOHN (20.0%);
NOGA, DAVID (20.0%);
MULLINS, KATHRYN (20.0%) y
PHILLIPS, MACE (20.0%)

72 Inventor/es:

SIDENSTICK, JOHN;
NOGA, DAVID;
MULLINS, KATHRYN y
PHILLIPS, MACE

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 641 464 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

Sistema disolvente de baja toxicidad para resinas de poliamidaimida y fabricación de sistemas disolventes

5 **Campo de la invención**

Las realizaciones de la presente invención se refieren al campo de los disolventes; más particularmente, las realizaciones de la presente invención se refieren a disolventes y su uso en la producción de poliamidaimida.

10 **Antecedentes de la invención**

Los polímeros de poliamidaimida (PAI) se usan en muchas aplicaciones de recubrimiento de alto rendimiento debido a su excelente resistencia a la temperatura y alta resistencia. La vía principal para sintetizar polímeros de poliamidaimida en una forma que sea conveniente para la fabricación de recubrimientos es haciendo reaccionar diisocianato, a menudo 4,4'-metileno difenildiisocianato (MDI) con anhídrido trimelítico (TMA). En este proceso, los polímeros PAI se sintetizan típicamente en disolventes apróticos polares tales como compuestos de N-metilamida que incluyen dimetilformamida, dimetilacetamida, N-etilpirrolidona (NMP), N-etilpirrolidona. Véase, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos Número 2.421.021; 3.260.691; 3.471.444; 3.518.230; 3.817.926; y 3.847.878. El nivel de sólidos de polímero típico alcanzado en esta vía sintética es de 35-45 %, que se puede diluir además con diluyentes dependiendo de la aplicación de recubrimiento de uso final.

Los disolventes alternativos tales como tetrahidrofurano, metil etil cetona, gamma-butirolactona o dimetilsulfóxido tienen inconvenientes tales como punto de ebullición demasiado bajo para su uso como disolvente de reacción, baja solubilidad del polímero o pobre estabilidad de almacenamiento, que puede cambiar el rendimiento de aplicación de la resina polimérica.

Las Patentes de Estados Unidos Número 4.950.700 y 5.095.070 recitan ejemplos de codisolventes de gamma-butirolactona con N-metilamida y dimetilol etileno urea como disolventes de sustitución para sintetizar resina PAI. Sin embargo, la gamma-butirolactona tiene propiedades neurológicas que la someten a regulación y no es adecuada para uso general en formulaciones. El dimetilol etileno urea no tiene estudios toxicológicos extensos realizados y contiene una funcionalidad N-metilamida sospechosa de impactos negativos en el medio ambiente y en la salud. Los nuevos disolventes, tales como los descritos en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos Número 20100076223A1, por ejemplo, 3 metoxi-N, N-dimetil-propionamida, puede ser demasiado caro o no se han probado completamente para toxicidad a largo plazo.

La patente de Estados Unidos 3790530 divulga un método para fabricar resinas de amida-imida, amidas aromáticas y resinas de poliamida aromática.

La patente de Estados Unidos 3.843.587 divulga resinas de poliamida preparadas a partir de la reacción de diisocianatos aromáticos con mezclas de ácidos policarboxílicos y anhídridos.

La patente de Estados Unidos 4.003.947 divulga una composición de recubrimiento y un método para recubrir sustratos con la misma.

La patente de Estados Unidos 4.098.775 divulga poliamidaimidas que se derivan de procedimientos convencionales a partir de compuestos de bis(fenilamina) 1,1-cicloalipáticas particulares (o los diisocianatos correspondientes) y ácido trimelítico (preferentemente a través del cloruro de anhídrido de ácido).

La patente de Estados Unidos 3.463.764 divulga un método para la producción de polímeros por la polimerización radical de monómeros en un disolvente.

La patente de Estados Unidos 3.939.109 divulga ácidos poliámicos preparados a partir de dianhídrido 3,3,4,4-benzidrol tetracarboxílico.

La patente de Estados Unidos 2009/208868 divulga una composición de resina fotosensible positiva y método para formar patrón.

La patente de Estados Unidos 5.756.647 divulga un proceso para la polimerización de lactama aniónica activada.

La patente de Estados Unidos 4.408.032 divulga resinas de poliamidaimida modificadas y método para fabricar las mismas.

La patente de Estados Unidos 2005/043502 divulga una resina de poliamidaimida, método para producir la resina de poliamidaimida, composición de resina poliamidaimida, material filmógeno y adhesivo para piezas electrónicas.

Además, los disolventes próticos tales como el lactato de etilo y el propilenglicol no son adecuados para su uso

como medio de reacción PAI.

En un nivel práctico, estos disolventes conocidos en la técnica, mientras que pueden ser útiles para la fabricación de PAI o eficaces para otras reacciones sintéticas orgánicas, también se reconocen por tener problemas de toxicidad.

- 5 Por lo tanto, es una ventaja producir polímeros de poliamidaimida usando un método sintético con un impacto mínimo en la salud y en la seguridad.

Sumario de la invención

- 10 Se divulga un proceso para producir poliamidaimida. En una realización, el proceso comprende usar al menos un disolvente de dialquilamida aprótica.

Descripción detallada de la presente invención

- 15 La presente divulgación proporciona un proceso y un producto de poliamidaimida obtenible mediante el proceso como se define en las reivindicaciones.

En un esfuerzo por lograr alternativas más seguras, en particular, una vía de síntesis libre de disolventes de N-metilamida usados habitualmente, son necesarios disolventes alternativos de menor toxicidad. Las acetamidas son de interés debido a su toxicidad relativamente baja y fácil preparación a partir de dialquilaminas disponibles industrialmente, con un largo historial de baja toxicidad crónica. En particular, las dialquilamidas son útiles. N-acetilmorfolina (NAM), que es un disolvente de baja toxicidad se ha descubierto ser adecuado para su uso en fabricación de resinas de poliamidaimida. Otros disolventes útiles y de baja toxicidad son la dietilacetamida (DEAc), di-n-propilacetamida, N-formilmorfolina, diacetilpiperazina, N,N-di-isopropilacetamida (DIPAc), di-n-butilacetamida (DI-BAC), di-n-propilacetamida (DIPA) y N-propionil morfolina (NPM). Para lograr un proceso de menor toxicidad, ahora se ha descubierto que la síntesis de PAI puede conseguirse mediante el uso de disolventes de dialquilamida aprótica de la invención, ya sean solos, en combinación entre sí o con el uso de un codisolvente para proporcionar un sistema disolvente único. El uso de una combinación de disolventes puede requerirse, por ejemplo, para varias aplicaciones industriales de PAI, donde una viscosidad dentro de un intervalo específico se desea. Estos disolventes entonces pueden actuar también como diluyentes. Para lograr esto, se puede usar una combinación de disolventes de dialquilamida para obtener la viscosidad deseada. Otros codisolventes preferentes de baja toxicidad que se pueden usar tanto para la síntesis de, o como diluyentes para disolución de, resina PAI son: el agua, o-xileno, trietilamina, dimetiletanolamina, morfolina, N-metilmorfolina, acetona, trimetilamina, tripropilamina, dietilamina, diisopropilamina y caprolactama.

35 También se ha descubierto que una ventaja adicional de las realizaciones de la invención es que, usando una o más dialquilamidas apróticas en el proceso sintético, una única reacción de dos pasos en crisol es posible.

Además, el uso de los disolventes de la técnica anterior para la síntesis de resina PAI, tal como N-metilamidas, se evita debido a la toxicidad de estos compuestos.

Específicamente, las relaciones molares preferentes de dialquilamida aprótica a otros codisolventes de proceso son desde 19:1 a 1:1. Más preferente es una relación de desde 80:20 hasta 70:30. Más preferente es una relación de 78:22.

Ejemplos:

Ejemplo 1-método para sintetizar sistema codisolvente: En un matraz de 4 bocas de 1 l equipado con termómetro, condensador y agitación mecánica, añadir 200 g de dietilamina. Añadir 279,16 g de anhídrido acético mientras se mantiene la temperatura por debajo de 55 °C. Esto se sigue por la adición de 250,15 g de morfolina. La reacción se calienta hasta ~130 °C hasta que se consuma el ácido acético (~8 h). La conversión se potencia por la destilación de agua/exceso de morfolina.

Ejemplo 2 (KM-1145): Carga de 51 g de N-acetilmorfolina (NAM), 0,85 g de caprolactama, 19,8 g de MDI, 15,65 g de TMA y calentar a 100 °C. En solución a 96 °C, mantener 1,5 horas. La temperatura se redujo a 70 °C durante la noche, después se calentó a 130 °C durante 1,25 horas. Viscosidad demasiado alta; añadir 12,2 g de codisolvente NAM del Ejemplo 1.

% Sólidos = 33,82 %, Viscosidad (DVII, 23 °C) = 63 Pa s (igual a 63.000 cps).

Ejemplo 3 (JES-3-29): Cargar 1,68 g de caprolactama, 31,49 g de TMA, 39,66 g de MDI y 102,12 g de codisolvente de NAM del Ejemplo 1 y calentar a 110 °C durante 1,5 horas. Calentar a 130 °C y supervisar la viscosidad hasta que sea >2 Pa s (igual a 2.000 cps) / 120 °C (~7 horas). Enfriar a <80 °C, añadir codisolvente NAM del Ejemplo 1 para mantener la agitación. Añadir TEA manteniendo lentamente la temperatura por debajo de 90 °C. Mantener >60 °C durante 1 - 2 horas. Añadir agua para ajustar a ~28 % de sólidos. Calentar y mantener a 85 °C y ajustar pH > 8 con TEA y agua según se necesite para lograr homogeneidad.

Ejemplo 4 (KM277): Un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con agitador mecánico, condensador y burbujeador de nitrógeno se cargó con: 57,6 g de n-acetilmorfolina, 18,9 g de o-xileno, 1,3 g de caprolactam, 29,7 g de diisocianato de difenilmetileno y 23,5 g de anhídrido trimelítico. La reacción se calentó a 90 °C durante

2 horas. La temperatura de reacción se calentó a 130 °C durante 5 horas y después 14,7 g de acetilmorfolina y se añadió 3,68 g de o-xileno y el reactor se refrigeró a temperatura ambiente. La viscosidad final fue de 13,834 Pa s (igual a 13.834 cps) a 23 °C usado un viscosímetro DVII Brookfield.

Ejemplo 5 (MP-2-11): Un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con agitador mecánico, condensador y burbujeador de nitrógeno se cargó con: 49 g de n-acetilmorfolina, 18,9 g de diethylacetamide, 1,3 g de o-xileno, 29,7 g de diisocianato de difenilmetileno y 23,6 g de anhídrido trimelítico. La reacción se calentó a 90 °C durante 2 horas. La temperatura de reacción se calentó entonces a 130 °C durante 3 horas y después se añadió 3,74 g de n-acetilmorfolina y el reactor se refrigeró a 60 °C. Entonces se añadieron 14,7 g en gotas, y el reactor se refrigeró a temperatura ambiente. La viscosidad final fue de 3,076 Pa s (igual a 3.076 cps) a 23 °C usado un viscosímetro DVII Brookfield.

Ejemplo 6 (KM38): Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador mecánico, condensador y burbujeador de nitrógeno se cargó con: 121 g de n-acetilmorfolina, 52,9 g de diisocianato de difenilmetileno y 40,92 g de anhídrido trimelítico. La reacción se calentó a 88 °C durante 3 horas. Después, la temperatura de reacción se calentó a 120 °C hasta que la viscosidad templada alcanzó 1,680 Pa s (1680 cps) (2,5 horas) y después se añadió 41,81 g de n-formilmorfolina y 41,81 g de o-xileno en la reacción templada. El reactor se refrigeró a temperatura ambiente. La viscosidad final fue 8,573 Pa s (8573 cps) a 23 °C usando un viscosímetro DVII Brookfield.

Ejemplo 7 Comparativo (JES-4-21): 50,27 g de diisocianato de difenilmetileno, 38,62 g de anhídrido trimelítico y 206,56 g de n-formilmorfolina se cargaron en un vaso de precipitados de 400 ml. La mezcla de la reacción se calentó a 80 °C hasta aproximadamente 1 equivalente de CO₂, por pérdida de peso, se evolucionó. La reacción se calentó, entonces, a 130 °C hasta que la viscosidad templada alcanzó 730 Pa s (730 cps) y después se añadieron 41,51 g de n-formilmorfolina adicional para templar la reacción. El reactor se refrigeró a temperatura ambiente. El contenido de sólidos final se analizó para que fuera 26,02 % y la viscosidad fue de 10,264 Pa s (igual a 10264 cps) (usando un viscosímetro DVII Brookfield).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir poliamidaimida que comprende hacer reaccionar un diisocianato con anhídrido trimelítico usando al menos un disolvente de dialquilamida aprótica, en el que el al menos un disolvente de dialquilamida aprótica es N-acetilmorfolina, N-formilmorfolina o N-propionil morfolina;
5 en el que una relación del al menos un disolvente de dialquilamida aprótica a otros codisolventes del proceso es desde 19:1 hasta 1:1; y
10 en el que los otros codisolventes del proceso se seleccionan de entre el grupo de agua, o-xileno, trietilamina, dimetiletanolamina, morfolina, N-metilmorfolina, acetona, trimetilamina, tripropilamina, dietilamina, diisopropilamina y caprolactama.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación del al menos un disolvente de dialquilamida aprótica a los otros codisolventes del proceso es desde 80:20 hasta 70:30.
- 15 3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar del al menos un disolvente de dialquilamida aprótica a los otros codisolventes del proceso es 78:22.
4. El producto de poliamidaimida obtenible por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.