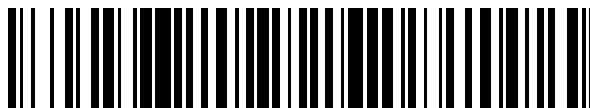


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 009**

21 Número de solicitud: 201600099

51 Int. Cl.:

C08K 5/3495 (2006.01)

C08K 5/50 (2006.01)

C07F 17/02 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C09K 15/30 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

26.01.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.07.2017

Fecha de concesión:

15.01.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

22.01.2018

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA (75.0%)

Ctra. Sacramento, s/n

04120 Almería (Almería) ES y

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA (25.0%)

72 Inventor/es:

ROMEROSA NIEVAS, Antonio Manuel;

SERRANO RUIZ, Manuel;

SCALAMBRA, Franco y

LORENZO LUIS, Pablo Antonio

54 Título: **Aditivacion de resinas epoxi mediante complejos poliméricos homo y heterometálicos con 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina (PTA) y 3,7-dimetil-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane (dmoPTA)**

57 Resumen:

La presente invención se relaciona con el uso de polímeros homo y heterometálicos con el ligando 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina (PTA) y 3,7-dimetil-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane (dmoPTA), como aditivos de resinas epoxídicas. Estos aditivos previa disolución o suspensión mejoran y modifican las propiedades de las resinas confiriéndoles nuevas propiedades como color, conductividad eléctrica y magnética, resistencia térmica y al fuego, flexibilidad, distinto tiempo de curado, entre otras propiedades.

ES 2 627 009 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

Aditivación de resinas epoxi mediante complejos poliméricos homo y heterometálicos con 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina (PTA) y 3,7-dimetil-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo [3.3.1]nonane) (dmoPTA).

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con nuevos aditivos para resinas epoxi. La presente invención se relaciona con el uso de polímeros homo y heterometálicos con el ligando 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina y sus derivados como aditivos de resinas epoxídicas. La presente invención se relaciona con la disolución, emulsión y/o suspensión de los aditivos indicados en la resina epoxi. Esta invención se relaciona con la modificación de las propiedades de las resinas epoxi mediante los aditivos indicados. Estos aditivos previa disolución o suspensión mejoran y modifican las propiedades de las resinas confiriéndoles nuevas propiedades como color, conductividad eléctrica y magnética, resistencia térmica, flexibilidad, distinto tiempo de curado, entre otras propiedades.

Antecedentes de la invención

Se denomina resina a cualquier compuesto orgánico sólido o semisólido, con un punto de fusión no definido, que al sufrir el proceso de polimerización genera un entrecruzamiento total tridimensional entre sus cadenas; este proceso se denomina comúnmente curado. De entre las resinas más usadas por su versatilidad, dureza y durabilidad destacan las resinas epoxi o epoxídicas. Este tipo de resinas son polímeros termoestables que se obtienen a partir de la reacción entre epiclorhidrina y un compuesto polihidroxiado, normalmente difenol propano (Bisfenol A), aunque también pueden emplearse monómeros de fenolformaldehído (como el Bisfenol F). La reacción entre Bisfenol A y la epiclorhidrina en presencia de NaOH da lugar al compuesto diglicil éter del Bisfenol A, que porta dos grupos reactivos epoxi en cada molécula. Esta molécula constituye la resina epoxi de menor peso molecular y menor viscosidad que se ha obtenido hasta el momento. Por otro lado, las resinas epoxídicas son capaces de reaccionar activamente con otros grupos funcionales tipo amidas, aminas, ácidos orgánicos, anhídridos y resinas fenólicas; estos compuestos se suelen identificar en la industria como "endurecedores". La reacción entre la resina epoxídica y el endurecedor trae como consecuencia la polimerización, denominada en este caso "curado". Las aminas terciarias y algunas secundarias catalizan la polimerización de las resinas epoxídicas a temperatura ambiente, en presencia de grupos OH que o bien están presentes en la resina epoxi o se generan durante la reacción. Estos endurecedores tipo amínico deben ser polifuncionales para reaccionar con varias moléculas epoxi y producir la reticulación del polímero final. Las aminas primarias son difuncionales frente a la resina epoxídica, esto proporciona un grado muy elevado de reticulación. Por lo tanto, el comportamiento mecánico, químico y térmico final de las resinas se encuentra condicionado por el desarrollo del proceso de curado y el nivel de curado final dependerá en gran medida del tiempo y temperatura de proceso, del tipo de agente de curado, etc. El curado completo se produce a tiempo infinito, por lo que la resina dispone de sitios activos que pueden reaccionar haciéndola especialmente susceptibles a diferentes agentes químicos y a la radiación UV. Este hecho, que aparentemente podría ser un problema, permite disponer de posiciones de anclaje químico de moléculas que pueden aportar a la resina propiedades particulares. Tanto colorantes como protectores frente a la radiación UV, pasando por compuestos con propiedades magnéticas u ópticas particulares. El extenso y general uso de las resinas ha exigido que se hayan buscado aditivos para mejorar o adaptar sus propiedades a las demandas de su utilización, pero también con objeto, por ejemplo, de ocultar su

composición a posibles competidores. Por lo tanto disponer de aditivos adecuados para proveer a las resinas de aquellas propiedades que las hacen adecuadas para una aplicación sigue siendo de especial importancia, sobre todo teniendo en cuenta que no existen muchos compuestos solubles o compatibles con las resinas epoxi y que además les aporten propiedades mejoradas.

Descripción de la invención

La invención proporciona un procedimiento para modificar las propiedades de las resinas epoxi mediante el uso de polímeros heterometálicos de fórmula general $[(\text{CpRuXRuCp})(\text{L})_2(\text{L}')_2-\mu-(\text{MY}_2)]_n$ (M = metal de transición; X = CN^- , SCN^- , pirazol, pirazina, 4,4'-bipiridina; L, L' = PTA, dmoPTA) (PTA = 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano; dmoPTA = 3,7 -dimetil-1,3,7-triaza-5 phosphabicyclo [3.3.1]nonane)).

Es objeto de la invención el uso de estos compuestos como aditivos de resinas epoxídicas.

Es objeto de la invención el uso de estos compuestos como aditivos de resinas epoxídicas que proporcionen propiedades mejoradas de las mismas.

Es objeto de la invención el uso de estos compuestos como aditivos de resinas epoxídicas que aporten nuevas propiedades a las mismas.

Es objeto de la invención el uso de estos compuestos como aditivos de resinas epoxídicas que oculten su composición.

Es objeto de la invención el uso de estos compuestos como aditivos de resinas epoxídicas por disolución, emulsión y/o suspensión en las mismas.

Los complejos homo y heteropoliméricos (a partir de ahora polímeros-metálicos) de fórmula general $[(\text{CpRuXRuCp})(\text{L})_2(\text{L}')_2-\mu-(\text{MY}_2)]_n$ (M = metal de transición; X = CN^- , SCN^- , pirazol, pirazina, 4,4'-bipiridina; L, L' = PTA, dmoPTA) (PTA = 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano; dmoPTA = 3,7-dimetil-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]-nonane)) son estables tanto en estado sólido como en disolución, disolviéndose muchos de ellos en agua y solventes polares. En agua, algunos de estos polímeros se comportan como geles, modificando su volumen en función de la temperatura y condiciones de la disolución. La distribución de diversos tipos de metales en posiciones concretas hace que cada tipo de polímero-metálico tenga propiedades, tales como ópticas y magnéticas, diferentes, las cuales pueden modularse en función no sólo del metal sino también de su posición en la cadena y de los grupos X que hacen de puente entre los átomos de Ru. Las resinas epoxídicas reaccionan con grupos amino tales como los del ligando PTA o dmoPTA dando lugar a un enlace químico estable. Este enlace permite a los polímeros-metálicos formar parte de forma natural y estable en la composición del polímero que se obtenga cuando la resina se hace reaccionar con el endurecedor para dar lugar al polímero reticulado final. Los polímeros-metálicos se distribuirían homogéneamente dentro del retículo formado al producirse la polimerización aportándole sus propiedades. Como el enlace con la parte epoxi del polímero es covalente, la estabilidad de la unión sería muy elevada soportando las diversas condiciones de uso del polímero epoxídico, evitando en muchos casos que el polímero se descomponga a altas temperaturas o reaccione con agentes externos como el oxígeno del aire, ardiendo. La aditivación sería estable en el tiempo así como las propiedades que aportaría a la resina. Este hecho hace de estos aditivos muy convenientes cuando el polímero epoxi se tiene que utilizar en condiciones extremas como en aeronáutica. La fortaleza del enlace entre el polímero

metálico y el epoxídico evitaría la posible lixiviación por cualquier tipo de disolvente, lo que haría al polímero epoxídico aditivado estable a la inmersión en disolventes.

Los polímeros-metálicos se incorporan a la resina epoxídica sin curar o en cualquiera de sus componentes previamente a su mezcla. La adición del aditivo a los componentes de la resina epoxi puede realizarse inmediatamente antes de su mezcla o bien previamente. Esta última posibilidad permite preparar un sistema endurecedor-aditivo estable que se puede guardar y usar cuando sea conveniente. La concentración del aditivo se dispone en el rango de 0.001 M a 1 M y en condiciones de temperatura de entre 10° Ca 100° C y bajo una presión entre 0,5 y 100 atmósferas, con o sin agitación. Los tiempos de curado varían entre 3 y 100 horas bajo atmósfera oxidante, como el aire, o inerte. El polímero metálico es estable frente a gases oxidantes como el O₂ y el Cl₂. Preferiblemente, el rango de concentración se encontraría entre 0.01 y 0.1 M, el rango de temperaturas de 20°C a 50°C y la presión entre 1 y 5 atmósferas.

Modos de realización preferente

Ejemplo 1

La resina epoxi comercial 2,2-bis[4-(2,3 epoxy propoxy)phenyl]propane (10 gl se mezcla con el polímero-metálico [(CpRu-CN-RuCp)(PTA)₂(PTA)₂-μ-(NiCl₃)_n] (0.1 g) y una vez homogeneizada se añade la amina comercial 4,4'-diamino-difenil-metano (6 g), removiendo la mezcla hasta completa homogenización. Al cabo de 6 horas al aire el sistema ha adquirido la consistencia adecuada para soportar la presión de los dedos sin deformarse mientras que a las 24 horas se consigue una dureza cercana al 90% de la máxima. El polímero curado aditivado presenta dureza y flexibilidad similares al no aditivado pero muestra un color naranja estable con el tiempo (150 días) incluso bajo luz solar intensa, además de ser paramagnético. El tratamiento con agua o disolventes orgánicos como la acetona no elimina el aditivo.

Ejemplo 2

La resina epoxi comercial 2,2-bis[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]propane (10 g) se mezcla con la amina 4,4'-diamino-difenil-metano (6 gl y el polímero-metálico [(CpRu-CN-RuCp)(PTA)₂(PTA)₂-μ-(NiCl₃)_n] (0.1 g), removiendo la mezcla hasta completa homogeneización. Igual que en el caso anterior, al cabo de 6 horas al aire la mezcla naranja tiene la consiste suficiente para soportar la presión de los dedos sin deformarse mientras que a las 24 horas se consigue la dureza próxima al 90%.

Ejemplo 3

A la resina epoxi 2,2-bis[4-(2,3 epoxypropoxy)phenyl]propane (5 g) se añade 3 g de una suspensión previamente preparada de polímero [(CpRu-CN-RuCp)(PTA)₂(PTA)₂-μ-(NiCl₃)_n] (0.1 gl y la amina 4,4'-diamino-difenil-metano (6 g). La mezcla obtenida se homogeneiza y se deja curar.

Ejemplo 4

De forma similar al ejemplo anterior a la resina epoxi 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol (8 g) se añade 5 g de una mezcla previamente preparada de polímero [(CpRu-CN-RuCp)(PTA)₂(PTA)₂-μ-(CdCl₃)_n] (0.3 g) y la amina 4,4'-diamino-fenil-metano (6 g). El conjunto se mezcla al aire y se deja curar. El polímero obtenido es incoloro y resiste al amarillamiento por parte de la luz solar directa durante 2 meses.

Ejemplo 5

5 La resina epoxi 2,2-bis[4-(2,3-epoxy-propoxy)phenyl]propane (10 g) se mezcla con la amina 4,4'-diamino-difenil-metano (6 g) y el polímero-metálico $[(\text{CpRu-CN-RuCp})(\text{PTA})_2(\text{PTA})_2-\mu-(\text{Au}(\text{CN})_4)]_n$ (0.1 g). Se obtiene por mezcla de todos los componentes un polímero curado cerca del 90 % al cabo de 24 horas, de color amarillo brillante que oscurece en dos semanas bajo radiación solar hasta un color rojo, que permanece estable con el tiempo.

10 Ejemplo 6

15 La resina 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol (4 g) se mezcla con una suspensión de 4,4'-diamino-difenil-metano (6 g) y $[(\text{CpRu-CN-RuCp})(\text{PTA})_2(\text{PTA})_2-\mu-(\text{Au}(\text{CN})_4)]_n$ (0.8 g). Se homogeneiza y se dejar curar. El polímero amarillo obtenido a las 24 horas es más flexible que el que se obtendría sin aditivo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la aditivación de resinas epoxídicas mediante polímeros horno y heterometálicos de fórmula general $[(\text{CpRuXRuCp})(\text{L})_2(\text{L}')_2-\mu-(\text{MY}_2)]_n$ (M = metal de transición; X = CN^- , SCN^- , pirazol, pirazina, 4,4'-bipiridina; L, L' = PTA, dmoPTA) (PTA = 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano; dmoPTA = 3,7-dimetil-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo [3.3.1]nonane)).
- 10 2. Procedimiento para la aditivación de la mezcla resina epóxida/endurecedor mediante polímeros-metálicos de fórmula general $[(\text{CpRuXRuCp})(\text{L})_2(\text{L}')_2-\mu-(\text{MY}_2)]_n$ (M = metal de transición; X = CN^- , SCN^- , pirazol, pirazina, 4,4'-bipiridina; L, L' = PTA, dmoPTA) (PTA = 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano; dmoPTA = 3,7-dimetil-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo [3.3.1]nonane)).
- 15 3. Procedimiento para la aditivación de resinas epoxi en el que previamente se adiciona el aditivo al endurecedor amínico. los aditivos están constituidos por polímeros-metálicos de fórmula general $[(\text{CpRuXRuCp})(\text{L})_2(\text{L}')_2-\mu-(\text{MY}_2)]_n$ (M = metal de transición; X = CN^- , SCN^- , pirazol, pirazina, 4,4'-bipiridina; L, L' = PTA, dmoPTA) (PTA = 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano; dmoPTA = 3,7-dimetil-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane)).
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores para obtener polímeros-epoxídicos aditivados con polímeros-metálicos.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 para obtener polímeros-epoxídicos aditivados con polímeros metálicos que no pierden sus aditivos en contacto con disolventes orgánicos e inorgánicos.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 para obtener polímeros-epoxídicos aditivados con polímeros metálicos en un rango de temperaturas de entre 10 y 100°C.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 para obtener polímeros epoxídicos aditivados con polímeros metálicos en un rango de presión entre 0.5 y 1 00 atmósferas.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 para obtener polímeros epoxídicos-aditivados con polímeros metálicos en un rango de concentración de aditivo en el rango de concentración 0.001 M a 1 M.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 para obtener polímeros epoxídicos-aditivados con polímeros metálicos bajo cualquier tipo de atmósfera oxidante o inerte.



- ②① N.º solicitud: 201600099
②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.01.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	F. SCALAMBRA et al., "First water-soluble backbone Ru-Ru-Ni heterometallic organometallic polymer", Macromolecular Rapid Communications, 2015, nº 36, páginas 689-693.	1-9
A	US 4082723 A (N. MAYER et al.) 04.04.1978, columnas 1,2.	1-9
A	US 4168260 A (H. WIEZER et al.) 18.09.1979, columna 1, líneas 21-67; columna 4, líneas 5-22; reivindicaciones 1-3.	1-9
A	V. F. STROGANOV, "Epoxy-amine polymers obtained upon curing with adamantane diamines", Polymer Science Series D, 2014, vol. 7, nº 2, páginas 73-76.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
19.05.2016

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08K5/3495 (2006.01)**C08K5/50** (2006.01)**C07F17/02** (2006.01)**C08L63/00** (2006.01)**C09K15/30** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08K, C07F, C08L, C09K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, NLP, XPESP, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.05.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-9	SI
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-9	SI
	Reivindicaciones		NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	F. SCALAMBRA et al., Macromol. Rapid Commun., 2015, nº 36, pp. 689-693	2015
D02	US 4082723 A (N. MAYER et al.)	04.04.1978
D03	US 4168260 A (H. WIEZER et al.)	18.09.1979
D04	V. F. STROGANOV, Polym. Sci. Series D, 2014, vol. 7, nº 2, pp. 73-76	2014

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la aditivación de resinas epoxídicas utilizando polímeros homo y heterometálicos de fórmula general $[(\text{CpRuXRuCp})(\text{L})_2(\text{L}')_2-\mu-(\text{MY}_2)]_n$ siendo M=metal de transición, X=CN', SCN', pirazol, pirazina, 4,4'-bipiridina, y L, L'=PTA, dmoPTA (siendo PTA=1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano, dmoPTA=3,7-dimetil-1,3,7-triaza-5-fosfabiciclo[3.3.1]-nonano).

El documento D01 divulga la síntesis de un polímero heterometálico soluble en agua de fórmula $[(\text{PTA})_2\text{CpRu}-\mu\text{-CN-RuCp}(\text{PTA})_2-\mu\text{-NiCl}_3]$ (ver Esquema 1, compuesto 2) y su potencial aplicación en sensores químicos o para la preparación de agentes antibacterianos o antitumorales. Este polímero se corresponde con la fórmula general de los aditivos de la invención pero en el documento D01 no se hace referencia a su aplicación como aditivo para resinas epoxídicas.

El documento D02 divulga compuestos derivados de aza-adamantano que tienen aplicación para la estabilización de polímeros y evitar su degradación frente a la luz y al calor. La diferencia con el objeto de la invención radica en que estos compuestos no están coordinados con metalocenos de fórmula $\text{RuCpCl}(\text{PTA})_2$ ni con otros átomos metálicos formando polímeros homo o heterometálicos.

El documento D03 divulga un procedimiento para estabilizar materiales termoplásticos utilizando como aditivos triaza-adamantanil ureas N-sustituídas. Tampoco los compuestos divulgados en D02 actúan como ligandos formando complejos de coordinación con metalocenos u otros metales.

El documento D04 divulga la modificación de resinas epoxídicas con compuestos diaminas e imidazolinas que contienen estructuras adamantano y, como en el caso anterior, sin la presencia de metalocenos o átomos metálicos en su formulación.

Ninguno de los documentos D01-D04, tomado solo o en combinación con otro, revela ni contiene sugerencia alguna que dirija al experto en la materia hacia la invención recogida en las reivindicaciones 1-9 que se refieren a un procedimiento para la aditivación de resinas epoxídicas utilizando polímeros homo y heterometálicos de fórmula general $[(\text{CpRuXRuCp})(\text{L})_2(\text{L}')_2-\mu-(\text{MY}_2)]_n$ los cuales incluyen en su estructura ligandos de tipo 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanofosfina o sus derivados.

En consecuencia, se considera que la invención definida en las reivindicaciones 1-9 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.