

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
26 de enero de 2012 (26.01.2012)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/010732 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C08G 18/00 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2011/070511

(22) Fecha de presentación internacional:
11 de julio de 2011 (11.07.2011)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201000968 20 de julio de 2010 (20.07.2010) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA** [ES/ES]; Jordi Girona, 31, E-08034 Barcelona (ES). **UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI** [ES/ES]; c/Escorxador, s/n, E-43003 Tarragona (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **Serra Albet, Maria dels Àngels** [ES/ES]; c/Escorxador, s/n, E-43003 Tarragona (ES). **Mantecón Arranz, Ana** [ES/ES]; c/Escorxador, s/n, E-43003 Tarragona (ES). **Flores Guillén, Marjorie** [ES/ES]; c/Escorxador, s/n, E-43003 Tarragona (ES). **Ramis Juan, Xavier** [ES/ES]; C/Jordi Girona, 31, E-08034 Barcelona (ES). **Fernández Francos, Xavier** [ES/ES]; C/Jordi Girona, 31, E-08034 Barcelona (ES). **Salla Tarragó, Josep Maria** [ES/ES]; C/Jordi Girona, 31, E-08034 Barcelona (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: COMPOSITION AND METHOD FOR CROSS-LINKING AN EPOXY RESIN WITH AN ISOCYANATE, AND CROSS-LINKED MATERIAL THUS OBTAINED

(54) Título : COMPOSICIÓN Y PROCEDIMIENTO PARA EL ENTRECRUZAMIENTO DE UNA RESINA EPOXI CON UN ISOCIANATO, Y MATERIAL ENTRECRUZADO OBTENIDO

(57) Abstract: The invention relates to a composition for cross-linking an epoxy resin with an isocyanate, which includes: an epoxy resin, a polyisocyanate, and a rare earth triflate, where the rare earth is chosen from the group consisting of Scandium, Yttrium, Lanthanum, Cerium, Praseodymium, Neodymium, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium and Lutetium. The invention further relates to a method for obtaining said composition, to a method for cross-linking the epoxy resin with the polyisocyanate, which includes putting the components in contact and heating same, and to the resulting cross-linked material.

(57) Resumen: Composición y procedimiento para el entrecruzamiento de una resina epoxi con un isocianato, y material entrecruzado obtenido. La presente invención describe una composición para el entrecruzamiento de una resina epoxi con un isocianato, que comprende: una resina epoxi, un poliisocianato, y un triflato de tierra rara, donde la tierra rara se selecciona del grupo formado por escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometi, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Asimismo se describe un procedimiento para obtener dicha composición, un procedimiento para el entrecruzamiento de la resina epoxi con el poliisocianato que comprende poner en contacto los componentes y calentar, así como el material entrecruzado obtenido.



WO 2012/010732 A1

Descripción

[0001] **Composición y procedimiento para el entrecruzamiento de una resina epoxi con un isocianato, y material entrecruzado obtenido**

[0002]

[0003] **CAMPO DE LA INVENCION**

[0004] La presente invención se refiere a una nueva composición para el entrecruzamiento de una resina epoxi con un isocianato, que comprende una resina epoxi, un poliisocianato, y un triflato de tierra rara, donde la tierra rara se selecciona del grupo formado por escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Asimismo la invención se refiere a un procedimiento para obtener dicha composición y un procedimiento para el entrecruzamiento de la resina epoxi con el poliisocianato que comprende poner en contacto los componentes y calentar.

[0005]

[0006] **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

[0007] Las resinas epoxi, por su elevada resistencia química y térmica, son utilizadas en una amplia gama de aplicaciones industriales tales como adhesivos, matrices para “composites”, barnices, recubrimientos de superficies y encapsulado de componentes electrónicos. Las propiedades de estas resinas dependen fundamentalmente de su estructura química y del grado de entrecruzamiento alcanzado tras el proceso de reticulación, también conocido como curado.

[0008] El curado de las resinas epoxi con isocianatos para producir estructuras que contengan anillos isocianurato y oxazolidona, además de las unidades éter características de la homopolimerización de los grupos epóxido, ha tenido un creciente interés en los últimos años. Las estructuras formadas son altamente complejas ya que durante el curado compiten múltiples procesos reactivos, como son 1) la formación de anillos isocianurato por reacción de tres unidades isocianato, 2) la formación de anillos oxazolidona, mediante reacción de un grupo epoxi y un grupo isocianato, 3) la formación de anillos oxazolidona mediante la reacción de un anillo isocianurato con tres grupos epoxi y 4) la homopolimerización de los grupos epoxi (reacción secundaria). Todos estos procesos para que tengan lugar requieren de un iniciador y de una cierta temperatura. En general, está aceptado que la reacción 1) tiene lugar a temperaturas bajas, en algunos casos cercanas a la ambiente, y que las reacciones 2), 3) y 4) sólo pueden tener lugar a temperaturas por encima de los 110°C, siendo la reacción 3) la que suele aparecer a mayor temperatura. Los anillos isocianurato, por su carácter trifuncional, aumentan la densidad de entrecruzamiento y consecuentemente la temperatura de transición vítrea (Tg) del termoestable formado. Los grupos oxazolidona, bifun-

cionales, actúan como extendedores de cadena y por su elevada estabilidad térmica aumentan la resistencia térmica del material. El contenido de unidades isocianurato y oxazolidona determina las propiedades finales del material obtenido y viene influido por muchos factores tales como la temperatura, el tipo y cantidad de iniciador, la estequiometría de la formulación utilizada (relación entre resina epoxi e isocianato) y la estructura de la resina y del isocianato. Junto con los procesos reactivos descritos existen reacciones colaterales indeseadas que reducen la calidad del material. Algunas de estas reacciones son: la formación de grupos alofanato, uretidinona, uretonimina y carbodiimida con liberación de CO₂.

- [0009] Pueden prepararse estructuras ricas en oxazolidonas utilizando un exceso de resina epoxi (relación molar epoxi/isocianato mayor que 1) y estructuras ricas en isocianuratos utilizando un exceso de isocianato (relación molar epoxi/isocianato menor que 1) en presencia de un iniciador adecuado. Se han descrito una gran variedad de productos como iniciadores efectivos de estos procesos, que van desde sales neutras como el yoduro de tetrametilamonio y el cloruro de magnesio hasta bases de Lewis como alcóxidos, fosfinas y aminas terciarias, entre las que se incluyen: diazabicyclooctano, bencildimetilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 2-etil-4-metilimidazol y 2-metilimidazol. La estequiometría de la formulación y la cantidad de iniciador influyen de forma importante en la Tg del material formado. En general, está aceptado que al aumentar el contenido de isocianato la Tg aumenta, formándose materiales más rígidos. Un aumento en la concentración de iniciador puede aumentar o disminuir la Tg en función del tipo y cantidad de especie activa formada y de la funcionalidad con que actúe el iniciador.
- [0010] Algunos ácidos de Lewis, como el tricloruro de aluminio, el cloruro de litio y el yoduro de cinc, han sido descritos como iniciadores para la formación de oxazolidonas a partir de mezclas epoxi/isocianato (Javni, I. *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **80**, 595-600 (2003); US 4.066.628 de Mitsubishi Chemical Industries Ltd.). No está descrito, que estos mismos tipos de iniciador activen la formación de grupos isocianuratos, por lo que no es evidente que su utilización permita obtener estructuras que contengan anillos isocianurato y oxazolidona.
- [0011] Debido a la activación de los diferentes procesos reactivos a diferentes temperaturas, los curados de sistemas epoxi/isocianato suelen realizarse en dos o tres etapas isotérmicas en orden ascendente de temperaturas. La primera etapa suele realizarse a unos 60-80°C y en ella se forman mayoritariamente los grupos isocianuratos. En la segunda etapa, a unos 150-200°C, tiene lugar mayoritariamente la formación de grupos oxazolidona por reacción directa entre un isocianato y un grupo epoxi. La tercera etapa consiste en un postcurado a altas temperaturas entre 250 y 300°C donde los isocianuratos formados, si quedan grupos epoxi, se transforman en oxazolidonas. Alternativamente,

tivamente, el curado puede realizarse con rampas de temperatura controlada desde temperatura ambiente hasta unos 300°C. La formación de grupos isocianurato a baja temperatura condiciona el procesado de estos materiales, ya que durante la primera etapa el material gelifica dejando de ser procesable. El proceso de entrecruzamiento puede seguirse mediante espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR) a través de la evolución de las siguientes bandas: 1705-1715 cm^{-1} (isocianurato), 1750-1760 cm^{-1} (oxazolidona), 2260-2280 cm^{-1} (isocianato) y los grupos epoxi a través de su banda de tensión que aparece a diferentes longitudes de onda en función de la estructura de la resina. En general los sistemas epoxídicos entrecruzados con diisocianatos suelen ser resinas derivadas del bisfenol A.

- [0012] Para una revisión de sistemas epoxi/isocianato (formulaciones, iniciadores, propiedades,...) véanse, por ejemplo, Sandler, S.R. *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 1984, (1965); Senger, J.S. *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.* **38**, 373-382, (1989); Galante, M.J., Williams, R.J.J., *J. Appl. Polym. Sci.* **55**, 89-98, (1995); Caille, D. *etal.*, *Polym. Bull.*, **24**, 23-30 (1990); Lee, Y.S.K. *et al.*, *British Polymer Journal*, **22**, 97-105 (1990); WO 90/15089 de Dow Chemical Company; Chian, K.S., Yi, S., *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 879-888, (2001); WO 94/02524 de Siemens Aktiengesellschaft; Chian, K.S., Yi, S., *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 879-888, (2001).
- [0013] Los triflatos de tierras raras son ácidos de Lewis que recientemente están ganando interés como iniciadores catiónicos para el curado de resinas epoxi como alternativa a los iniciadores convencionales tipo trifluoruro de boro/amina. Su interés reside fundamentalmente, entre otros aspectos, en que son estables a la humedad y en que son muy versátiles ya que cambiando el catión del triflato puede modificarse su carácter ácido de Lewis y por tanto su actividad. Hasta la fecha los triflatos de tierras raras no han sido descritos como iniciadores en sistema epoxi/isocianato.
- [0014] Para una revisión de la utilización de triflatos de tierras raras como iniciadores del curado de resinas epoxi véanse, por ejemplo: Castell, P. *et al.*, *Polymer*, **41**, 8465-8474 (2000); ES 2 154 165 A1 de Universitat Rovira i Virgili; Mas, C. *et al.* *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 2554-2564 (2001); Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis, Kobayashi, S., Ed.; Topics in Organometallic Chemistry; Springer-Verlag: Berlin (1999); Mas, C. *et al.*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **42**, 3782-3791 (2004); Arasa, M. *et al.* *Eur. Polym. J.*, **45**, 1282-1292 (2009).
- [0015] Por tanto, a la vista de lo expuesto, existe la necesidad en el estado de la técnica de proporcionar un nuevo procedimiento alternativo para el entrecruzamiento de resinas epoxi que superen al menos en parte las desventajas mencionadas relativas a los cortos tiempos de procesado que se obtienen con los iniciadores utilizados actualmente y que permita obtener materiales con propiedades hechas a medida.
- [0016]

[0017]

[0018] **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

[0019] La invención se refiere en un aspecto a una composición, en adelante composición de la invención, para el entrecruzamiento de una resina epoxi con un isocianato, que comprende:

1. una resina epoxi,
2. un poliisocianato, y
3. un triflato de tierra rara, de fórmula general (I)

[0020] $M(OSO_2CF_3)_n$ (I)

[0021] donde M es el catión derivado de una tierra rara seleccionada del grupo formado por escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio y n representa la valencia de la tierra rara en el triflato.

[0022] Aunque todos los triflatos de tierras raras son iniciadores activos del curado de sistemas epoxi/isocianato y funcionan de forma similar, debido a un complejo mecanismo reactivo (con varias reacciones competitivas), conducen a materiales entrecruzados algo diferentes. En una realización particular la composición de la invención comprende un triflato de lantano, o de escandio o de iterbio. De entre ellos, los inventores han observado que el triflato de escandio es el más activo y el de lantano el que menos, de acuerdo con la dureza de Pearson del catión. Los productos entrecruzados obtenidos presentan una temperatura de transición vítrea (T_g) que se modifica ligeramente con el tipo de triflato utilizado, obteniéndose las mayores T_g s con triflato de escandio y las menores con triflato de iterbio o de lantano (ver ejemplos 1, 5 y 6, y ejemplos 8, 9 y 10) en función asimismo de la cantidad de triflato de la composición. Asimismo los inventores han observado que el triflato de lantano produce estructuras significativamente más ricas en unidades oxazolidona que el de iterbio (ver ejemplos 1 y 5, y ejemplos 8 y 9).

[0023] El triflato de tierra rara (I) puede estar presente en la composición de invención en cualquier cantidad. No obstante, en una realización preferida de esta invención, el triflato de tierra rara (I) está presente en una cantidad comprendida entre 1 y 3 phr (partes por cien de mezcla resina/isocianato). Cuando se utiliza 1 phr la composición tarda más tiempo en gelificar que cuando se utilizan 3 phr. Aunque la T_g del material entrecruzado resultante no se ve muy afectada por la cantidad de triflato, dependiendo del triflato utilizado, ésta puede aumentar o disminuir ligeramente al aumentar el contenido de triflato. Mientras que con triflato de lantano la T_g es mayor cuando se utilizan 3 phr que cuando se utiliza 1 phr (ejemplos 5 y 9), con triflato de iterbio sucede lo contrario (ejemplos 1 y 8). En cualquier caso ambas composiciones con 1 phr y con 3 phr pueden ser útiles en función de la aplicación que se quiera dar al

material entrecruzado. En general se ha observado que cantidades más bajas de triflato en la composición pueden conducir a materiales que no están completamente entrecruzados, mientras que cantidades más altas pueden llevar a un “pot-life” muy bajo y a una elevada exotermicidad en el procedimiento de entrecruzamiento.

[0024] En la presente invención pueden ser utilizados como resinas epoxi de la composición [componente a)] cualquier resina epoxi monomérica, dimérica, oligomérica o polimérica, que contenga como mínimo dos grupos funcionales epoxi. El diepóxido preferido es una resina epoxídica de diglicidiléter de Bisfenol A (DGEBA).

[0025] El componente b) de la composición es un poliisocianato representado por la fórmula general (II)

[0026] $(\text{O}=\text{C}=\text{N})_m\text{-R}$ (II)

[0027] en la que R es un grupo polivalente, sustituido o sin sustituir, alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico y m tiene un valor superior a la unidad, preferiblemente entre 2 y 3. Los compuestos poliisocianato preferidos de la presente invención son diisocianatos como el 2,4-tolueno diisocianato (TDI) y el 4,4'-metileno bis(fenil-isocianato) (MDI).

[0028] En la práctica de la presente invención se ha descubierto sorprendentemente la formación de grupos oxazolidona y isocianurato cuando se utiliza un triflato de tierra rara como iniciador del curado y que la cantidad de estos grupos y la Tg final del material entrecruzado puede ser regulada en función de la formulación de la composición de partida. Aunque la composición de la invención puede ser cualquiera en principio, conteniendo desde un exceso de isocianato hasta un exceso de resina epoxi, en función de las propiedades deseadas, las composiciones con cantidades muy elevadas de isocianato conducen en general a materiales demasiado frágiles, con Tgs por encima de los 250°C. En general, un aumento del contenido de isocianato en la composición de la invención conduce a materiales más entrecruzados y con mayor Tg.

[0029] La relación molar epoxi/diisocianato (E/I) puede variar entre amplios márgenes. Las composiciones preferidas de la presente invención contienen relaciones molares epoxi/diisocianato (relación E/I) comprendidas entre 2/1 y 1/1. Las Tgs de los materiales entrecruzados utilizando relaciones molares 2/1 y 1/1, cuando se utiliza 1 phr de triflato de iterbio son 125°C y 217°C respectivamente. El material resultante de una composición con relación molar E/I de 2/1 posee una estructura rica en anillos oxazolidona y el material obtenido a partir de una relación E/I de 1/1 es rico en anillos isocianurato. Las composiciones que presentan relaciones E/I intermedias entre la 2/1 y la 1/1 presentan estructuras y propiedades intermedias entre ambos extremos.

[0030] La composición de la invención puede contener opcionalmente al menos un aditivo coadyuvante habitual en las formulaciones epoxi y epoxi/isocianato, tales como pigmentos, colorantes, plastificantes, cargas reforzantes y no reforzantes, etc.

- [0031] La composición de la presente invención puede utilizarse en cualquier aplicación propia de las formulaciones epoxi y epoxi/isocianato, tales como adhesivos, recubrimientos, en la fabricación de laminados y estratificados, especialmente cuando se requieran materiales con altas prestaciones mecánicas y térmicas.
- [0032] En otro aspecto la presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de la composición de la invención que comprende las etapas de:
- (i) mezclar una resina epoxi y un poliisocianato;
- [0033] (ii) mantener la mezcla a vacío por lo menos durante una hora a una temperatura entre 80 y 120°C; y
- [0034] (iii) añadir el triflato de tierra anteriormente definido sobre la mezcla resultante de la etapa (ii), pudiendo añadirse el triflato disuelto o no en un disolvente.
- [0035] En este procedimiento de obtención preferiblemente se destila el isocianato antes de mezclarlo con la resina epoxi. Es importante mantener la mezcla a vacío en la etapa (ii) para eliminar trazas de humedad y homogeneizar bien la mezcla. El triflato se puede incorporar a temperatura ambiente y puede ser dispersado directamente sobre la mezcla resultante de la etapa (ii) o disolverlo previamente en una mínima cantidad de un disolvente orgánico adecuado el cual puede ser fácilmente determinado por un experto en la materia. En caso de utilizarse un disolvente orgánico éste debe presentar un punto bajo de ebullición típicamente inferior a 65°C, por ejemplo acetona o metanol. El disolvente se elimina durante el curado al aumentar la temperatura. En el caso de utilizarse resinas e isocianatos sólidos estos materiales deben ser fundidos antes del proceso de mezcla.
- [0036] En otro aspecto la invención se relaciona con un procedimiento para entrecruzar la resina epoxi y el isocianato de la composición de la invención, en adelante procedimiento de la invención, que comprende el empleo de un triflato de tierra rara según se ha definido anteriormente.
- [0037] El procedimiento comprende el curado de dicha composición mediante calentamiento desde temperatura ambiente inicial hasta una temperatura comprendida entre 250°C a 300°C. El tiempo necesario para el curado es variable y varía en función de la formulación de la composición de la invención y de la temperatura de curado. Dependiendo de la temperatura, del tiempo de curado y de la formulación se requiere en determinadas realizaciones particulares un postcurado durante un intervalo de tiempo variable a una temperatura de cómo mínimo 250°C para asegurar un curado total, con la desaparición de todos los grupos epoxi e isocianato de la formulación de partida. Las propiedades del producto entrecruzado obtenido dependerán además de la formulación de la composición de partida, de las condiciones de curado (tiempo, temperatura).
- [0038] En una realización particular el procedimiento para entrecruzar la composición se lleva a cabo mediante calentamiento de dicha composición a una velocidad de calen-

tamiento comprendida entre 0,5°C/min y 50°C/min. En una realización particular la velocidad de calentamiento es de 5°C/min.

[0039] En otra realización particular el procedimiento para entrecruzar la composición de la invención comprende llevar a cabo al menos 2 etapas isotérmicas de curado:

[0040] a) una etapa a una temperatura comprendida entre 180°C y 220°C y

[0041] b) una etapa a una temperatura comprendida entre 250°C y 300°C.

[0042] Alternativamente el procedimiento puede comprender además la realización de una primera etapa isotérmica de curado a una temperatura igual o superior a 120°C e inferior a 180°C antes de las etapas a) y b). Los tiempos de estas etapas son variables en función por ejemplo de la formulación de la composición de partida y de la temperatura seleccionada en cada caso.

[0043] En otra realización particular el procedimiento comprende una primera etapa que se lleva a cabo a 150°C durante 1 hora; la siguiente etapa a) a 200°C durante 2 horas y la última etapa b) a una temperatura de 250°C durante 1 hora.

[0044] El calentamiento progresivo bien a una determinada velocidad o bien calentando en distintas etapas isotérmicas permite una activación progresiva de los diferentes procesos reactivos. El calentamiento puede realizarse a escala micro en un calorímetro diferencial de barrido o a escala macro en una estufa u horno convencional. En general no obstante en estufas u hornos convencionales no es habitual conseguir velocidades de calentamiento superiores a 10°C/min.

[0045] En la presente invención la desaparición de los grupos epoxi e isocianato, así como la formación de grupos oxazolidona e isocianurato es confirmada mediante espectroscopia infrarroja FTIR. Las conversiones en tanto por ciento de grupos isocianato en anillos de oxazolidona e isocianurato se calculan a partir de las intensidades relativas de las bandas de absorción en el FTIR de oxazolidona e isocianurato.

[0046] En la presente invención se han establecido aproximadamente los intervalos de temperatura en que los diferentes procesos reactivos tienen lugar. Por debajo de los 120°C, apenas tiene lugar ningún proceso reactivo y solamente en caso de existir humedad o grupos hidroxilos, provenientes de la resina epoxi, pueden formarse grupos uretano (identificados en FTIR por una banda de absorción cercana a los 1730 cm⁻¹). Después, estos grupos desaparecen a altas temperaturas para dar grupos oxazolidona o isocianurato. Entre 120°C y 200°C mayoritariamente tiene lugar la formación de oxazolidonas (identificadas con una banda a 1750 cm⁻¹) por reacción entre un grupo epoxi y otro isocianato y la homopolimerización de los grupos epoxi. A temperaturas entre 200°C y 300°C pueden formarse isocianuratos (identificados con una banda a 1710 cm⁻¹), que además pueden transformarse en oxazolidonas en caso de existir grupos epoxi libres. A estas temperaturas también puede tener lugar la homopolimerización térmica de la resina epoxi. La formación de grupos isocianuratos a altas temperaturas es un

resultado sorprendente y no esperado, ya que esto no ha sido descrito hasta la fecha, cuando se utilizan ácidos de Lewis como iniciadores. Además de sorprendente este resultado resuelve los problemas de procesamiento de los sistemas convencionales (bajo "pot-life"), permitiendo que las composiciones de la invención puedan ser procesadas durante más tiempo y a temperaturas más altas. De este modo es posible regular y determinar las propiedades de los materiales entrecruzados que se obtienen en función de las necesidades y las aplicaciones. Además el procesamiento más largo permite un mejor control de la estructura y de la homogeneidad del retículo.

- [0047] En la presente invención se ha establecido también (a modo de comparación), que utilizando aminas terciarias como iniciadores, la formación de grupos isocianurato tiene lugar a temperaturas entre los 0°C y los 100°C. Más concretamente, se ha determinado, para una formulación resina/epoxi 1/1, que utilizando 1 phr de bencildimetilamina (iniciador convencional) el material gelifica a 67°C mientras que con 1 phr de triflato de iterbio (iniciador de la presente invención) lo hace a la temperatura de 127°C. Ambas determinaciones se han hecho mediante análisis termomecánico calentando las formulaciones a 5°C/min, tal como se explica en la metodología utilizada en las medidas de los ejemplos.
- [0048] Por último en otro aspecto adicional la invención se relaciona con una resina epoxi entrecruzada obtenible según el procedimiento de la invención.
- [0049] Los inventores de la presente invención han puesto de manifiesto que los triflatos de tierras raras (I) pueden ser utilizados como iniciadores efectivos en el entrecruzamiento de resinas epoxi con isocianatos. Las estructuras formadas son muy versátiles y contienen unidades oxazolidona e isocianurato. Pueden prepararse productos entrecruzados con propiedades muy diferenciadas en función de la cantidad y tipo de resina epoxi y isocianato, pero también del tipo y cantidad de triflato de tierra rara (I). En general los productos obtenidos poseen menor estabilidad térmica que las formulaciones análogas donde se utiliza un iniciador convencional. Cuando se utilizan triflatos de tierras raras en lugar de otros iniciadores convencionales la gelificación tiene lugar a temperaturas más elevadas, pudiéndose procesar las composiciones de partida durante más tiempo y a mayor temperatura. Es por ello que la temperatura inicial en el procedimiento de la invención es temperatura ambiente mientras que la temperatura inicial en el mismo procedimiento llevado a cabo con un iniciador convencional debe ser de 0°C aproximadamente. Los triflatos no son activos a temperatura ambiente, como lo son los iniciadores comunes. Además se ha visto una reducción significativa en el tipo y número de reacciones indeseadas de otros procesos convencionales.
- [0050] El procesamiento más largo permite un mejor control de la estructura y de la homogeneidad del retículo. De este modo es posible regular y determinar las propiedades de

los materiales entrecruzados que se obtienen en función de las necesidades.

[0051] Otra ventaja de la presente invención es el procedimiento de entrecruzamiento mediante calentamiento controlado, donde los diferentes procesos reactivos se activan de forma secuenciada, pudiéndose controlar de este modo mejor las propiedades finales de los materiales.

[0052] Todas estas características indican que la presente invención puede tener un interés potencial en cualquier aplicación propia de una resina epoxi o de un sistemas resina epoxi/isocianato, especialmente cuando se deseen obtener materiales entrecruzados con una composición y unas propiedades controladas y con unos tiempos y temperaturas de proceso elevados.

[0053] A continuación se presentan ejemplos ilustrativos de la invención que se exponen para una mejor comprensión de la misma y en ningún caso deben considerarse una limitación del alcance de la misma.

[0054] **EJEMPLOS**

[0055] Los siguientes métodos y aparatos se emplean para diversas determinaciones en los ejemplos.

[0056] Los entrecruzamientos se realizaron en un calorímetro Mettler DSC-822e con un robot TS0801RO en cápsulas de aluminio y en atmósfera de nitrógeno. El calorímetro fue calibrado utilizando indio para el flujo de calor y indio/zinc/plomo para la temperatura. Se curaron muestras de aproximadamente 10 mg desde temperatura ambiente hasta 300°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Para los ejemplos de comparación donde se utilizó bencildimetilamina como iniciador el calentamiento se inició a 0°C. La conversión se determinó como el cociente entre el calor liberado hasta una cierta temperatura y el calor total liberado hasta el final del curado. La temperatura de transición vítrea (T_g) de los materiales se determinó mediante un segundo barrido a 10°C/min después del curado dinámico a 5°C/min, como la temperatura del punto medio del salto de la capacidad calorífica cuando el material cambia del estado vítreo al amorfo. Se calculó la temperatura de inicio del curado como la temperatura a la que se inicia la liberación del calor en el calorímetro.

[0057] La temperatura a la que gelifica el material se determinó en un analizador termomecánico Mettler TMA40. Las muestras se impregnaron en fibra de vidrio silanizada y se colocaron entre dos discos rígidos de óxido de silicio. Se curó el material igual que en el calorímetro calentando la muestra a 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 300°C aplicando un fuerza variable desde 0,0025 hasta 0,01 N. Se tomó como temperatura de gelificación la temperatura a la cual el material gana estabilidad mecánica y se reduce bruscamente la amplitud de las oscilaciones. La conversión en la gelificación (a_{gel}) se determinó como la conversión alcanzada en el calorímetro a la temperatura en que el material gelificó en el análisis termomecánico (TMA).

- [0058] La estabilidad térmica de los materiales entrecruzados se determinó en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 200 cm³/min (medido en condiciones normales) en una termobalanza Mettler TG50. Las muestras de aproximadamente 10 mg fueron degradadas entre 30 y 700°C mediante un calentamiento a 10°C/min. Se ha tomado como temperatura de descomposición la temperatura a la cual el material había descompuesto un 5%.
- [0059] Los espectros de infrarrojo se realizaron con un espectrofotómetro Brucker Vertex 70 con un accesorio de reflectancia total atenuada con control térmico y con un cristal de diamante de Specac-Teknokroma. La desaparición de los grupos isocianatos se siguió mediante el pico de absorbancia a 2270 cm⁻¹ (O=C=N) y la de los grupos epoxi utilizando el pico de deformación del grupo oxirano a 915 cm⁻¹. La formación de anillos oxazolidona e isocianurato se evaluó utilizando las bandas características de absorción del grupo carbonilo a 1750 cm⁻¹ (oxazolidona) y 1710 cm⁻¹ (isocianurato).
- [0060] **Ejemplo 1** (relación molar resina DGEBA/TDI 1/1, 1 phr de triflato de iterbio)
- [0061] Se preparó una composición de entrecruzamiento de una resina epoxi con un isocianato, mezclando homogéneamente 5 gramos de DGEBA y 2,328 gramos TDI (relación molar E/I=1/1) y se mantuvo durante dos horas en la estufa a vacío y a la temperatura de 80°C. Con la muestra a temperatura ambiente se añadió 1 phr de triflato de iterbio. 10 mg de esta formulación se calentaron en un calorímetro desde temperatura ambiente hasta la temperatura de 300°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. El material entrecruzado mostró una temperatura de transición vítrea de 217°C, una temperatura de inicio de curado de 43°C, una temperatura de gelificación de 127°C, una conversión en la gelificación del 17% y una temperatura de descomposición de 346°C. El espectro de espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FTIR) del material curado mostró la desaparición total de los grupos isocianato y epoxi y la formación de anillos oxazolidona e isocianurato en un contenido del 23% y 77% respectivamente.
- [0062] **Ejemplo 2** de comparación (relación molar resina DGEBA/TDI 1/1, 1 phr bencildimetilamina)
- [0063] Se procedió como se describe en el ejemplo 1, pero se sustituyó 1 phr de triflato de iterbio por 1 phr de bencildimetilamina y el calentamiento en el calorímetro se inició a 0°C en lugar de a temperatura ambiente. El material entrecruzado mostró una temperatura de transición vítrea de 191°C, una temperatura de inicio de curado de 8°C, una temperatura de gelificación de 67°C, una conversión en la gelificación del 14,8% y una temperatura de descomposición de 356°C. El espectro de FTIR del material curado mostró la desaparición total de los grupos isocianato y epoxi y la formación de anillos oxazolidona e isocianurato en un contenido del 60% y 40% respectivamente.
- [0064] **Ejemplo 3** (relación molar resina DGEBA/TDI 2/1, 1 phr de triflato de iterbio)

- [0065] Se preparó una composición de entrecruzamiento de una resina epoxi con un isocianato, mezclando homogéneamente 5 gramos de DGEBA y 1,164 gramos de TDI (relación molar E/I=2/1) y se mantuvo durante dos horas en la estufa a vacío y a la temperatura de 80°C. Con la muestra a temperatura ambiente se añadió 1 phr de triflato de iterbio. 10 mg de esta formulación se calentaron en un calorímetro desde temperatura ambiente hasta la temperatura de 300°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. El material entrecruzado mostró una temperatura de transición vítrea de 125°C, una temperatura de inicio de curado de 40°C, una temperatura de gelificación de 143°C, una conversión en la gelificación del 20% y una temperatura de descomposición de 346°C. El espectro de FTIR del material curado mostró la desaparición total de los grupos isocianato y epoxi y la formación de anillos oxazolidona e isocianurato en un contenido del 73% y 27% respectivamente.
- [0066] **Ejemplo 4** de comparación (relación molar resina DGEBA/TDI 2/1, 1 phr bencildimetilamina)
- [0067] Se procedió como se describe en el ejemplo 3, pero se sustituyó 1 phr de triflato de iterbio por 1 phr de bencildimetilamina y el calentamiento en el calorímetro se inició a 0°C en lugar de a temperatura ambiente. El material entrecruzado mostró una temperatura de transición vítrea de 145°C, una temperatura de inicio de curado de 10°C, una temperatura de gelificación de 70°C, una conversión en la gelificación del 14% y una temperatura de descomposición de 373°C. El espectro de FTIR del material curado mostró la desaparición total de los grupos isocianato y epoxi y la formación de anillos oxazolidona e isocianurato en un contenido del 95% y 5% respectivamente.
- [0068] **Ejemplo 5** (relación molar resina DGEBA/TDI 1/1, 1 phr de triflato de lantano)
- [0069] Se procedió como se describe en el ejemplo 1, pero se sustituyó 1 phr de triflato de iterbio por 1 phr de triflato de lantano. El material entrecruzado mostró una temperatura de transición vítrea de 196°C, una temperatura de inicio de curado de 42°C, una temperatura de gelificación de 150°C, una conversión en la gelificación del 22% y una temperatura de descomposición de 339°C. El espectro de FTIR del material curado mostró la desaparición total de los grupos isocianato y epoxi y la formación de anillos oxazolidona e isocianurato en un contenido del 53% y 47% respectivamente.
- [0070] **Ejemplo 6** (relación molar resina DGEBA/TDI 1/1, 1 phr de triflato de escandio)
- [0071] Se procedió como se describe en el ejemplo 1, pero se sustituyó 1 phr de triflato de iterbio por 1 phr de triflato de escandio. El material entrecruzado mostró una temperatura de transición vítrea superior a 220°C, una temperatura de inicio de curado de 60°C, una temperatura de gelificación de 124°C, una conversión en la gelificación del 16% y una temperatura de descomposición de 333°C. El espectro de FTIR del material curado mostró la desaparición total de los grupos isocianato y epoxi, pero no se pudo evidenciar con claridad la formación de anillos oxazolidona e isocianurato debido a la

aparición de una ancha banda de absorción a 1730 cm^{-1} asociada al grupo carbonilo y relacionada con la polimerización del isocianato.

[0072] **Ejemplo 7** (relación molar resina DGEBA/MDI 1/1, 1 phr triflato de iterbio)

[0073] Se preparó una composición de entrecruzamiento de una resina epoxi con un isocianato, mezclando homogéneamente 5 gramos de DGEBA y 3,345 gramos MDI (relación molar E/I=1/1) y se mantuvo durante dos horas en la estufa a vacío y a la temperatura de 100°C . Con la muestra a temperatura ambiente se añadió 1 phr de triflato de iterbio. 10 mg de esta formulación se calentaron en un calorímetro desde temperatura ambiente hasta la temperatura de 300°C a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El material entrecruzado mostró una temperatura de transición vítrea de 207°C , una temperatura de inicio de curado de 49°C , una temperatura de gelificación de 131°C , una conversión en la gelificación del 15% y una temperatura de descomposición de 351°C . El espectro de FTIR del material curado mostró la desaparición total de los grupos isocianato y epoxi y la formación de anillos oxazolidona e isocianurato en un contenido del 34% y 66% respectivamente.

[0074] **Ejemplo 8** (relación molar resina DGEBA/TDI 1/1, 3 phr de triflato de iterbio)

[0075] Se procedió como se describe en el ejemplo 1, pero se sustituyó 1 phr de triflato de iterbio por 3 phr de triflato de iterbio. El material entrecruzado mostró una temperatura de transición vítrea de 199°C , una temperatura de inicio de curado de 43°C , una temperatura de gelificación de 99°C , una conversión en la gelificación del 14% y una temperatura de descomposición de 330°C . El espectro de FTIR del material curado mostró la desaparición total de los grupos isocianato y epoxi y la formación de anillos oxazolidona e isocianurato en un contenido del 34% y 66% respectivamente.

[0076] **Ejemplo 9** (relación molar resina DGEBA/TDI 1/1, 3 phr de triflato de lantano)

[0077] Se procedió como se describe en el ejemplo 1, pero se sustituyó 1 phr de triflato de iterbio por 3 phr de triflato de lantano. El material entrecruzado mostró una temperatura de transición vítrea de 213°C , una temperatura de inicio de curado de 41°C , una temperatura de gelificación de 126°C , una conversión en la gelificación del 25% y una temperatura de descomposición de 339°C . El espectro de FTIR del material curado mostró la desaparición total de los grupos isocianato y epoxi y la formación de anillos oxazolidona e isocianurato en un contenido del 51% y 49% respectivamente.

[0078] **Ejemplo 10** (relación molar resina DGEBA/TDI 1/1, 3 phr de triflato de escandio)

[0079] Se procedió como se describe en el ejemplo 1, pero se sustituyó 1 phr de triflato de iterbio por 3 phr de triflato de escandio. El material entrecruzado mostró una temperatura de transición vítrea superior a los 220°C , una temperatura de inicio de curado de 40°C , una temperatura de gelificación de 92°C , una conversión en la gelificación del 20% y una temperatura de descomposición de 339°C . Como en el ejemplo 6 el espectro de FTIR del material curado mostró la desaparición total de los grupos isocianato y

epoxi, pero no se pudo evidenciar con claridad la formación de anillos oxazolidona e isocianurato debido a la aparición de una ancha banda de absorción a 1730 cm^{-1} asociada al grupo carbonilo y relacionada con la polimerización del isocianato.

[0080] **Ejemplo 11**

[0081] Se repitieron los ejemplos 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9 y 10, pero el triflato de tierra rara se disolvió, antes de ser agregado a la mezcla DGEBA/TDI, en la cantidad mínima de acetona para su completa disolución. Aunque la procesabilidad y aparente homogeneidad mejoraron, el curado y las propiedades finales de los materiales obtenidos fueron similares a los ejemplos análogos antes citados.

Reivindicaciones

- [Reivindicación 0001] Una composición para el entrecruzamiento de una resina epoxi con un isocianato, que comprende: una resina epoxi, un poliisocianato, y un triflato de tierra rara, de fórmula general (I) $M(OSO_2CF_3)_n$ (I) donde M es el catión derivado de una tierra rara seleccionada del grupo formado por escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio y n representa la valencia de la tierra rara en el triflato.
- [Reivindicación 0002] Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque la resina epoxi es una resina epoxi monomérica, dimérica, oligomérica o polimérica que contiene al menos dos grupos funcionales epoxi.
- [Reivindicación 0003] Composición según la reivindicación 2, caracterizada porque la resina epoxi es diglicidiléter de Bisfenol A.
- [Reivindicación 0004] Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el poliisocianato presenta la fórmula general (II) $(O=C=N)_m-R$ (II) en la que R es un grupo polivalente, sustituido o sin sustituir, alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico y m tiene un valor superior a la unidad, preferiblemente entre 2 y 3.
- [Reivindicación 0005] Composición según la reivindicación 4, caracterizada porque el poliisocianato es el 2,4-tolueno diisocianato.
- [Reivindicación 0006] Composición según la reivindicación 4, caracterizada porque el poliisocianato es 4'-metileno bis (fenilisocianato).
- [Reivindicación 0007] Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por contener una relación molar epoxi/isocianato comprendida entre 2 a 1 y 1 a 1.
- [Reivindicación 0008] Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por contener un triflato de tierra rara presente en una cantidad comprendida entre 1 y 3 partes por cien de mezcla resina/isocianato (phr).
- [Reivindicación 0009] Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por comprender, además, al menos un aditivo coadyuvante habitual en formulaciones epoxi y epoxi/isocianato.
- [Reivindicación 0010] Un procedimiento para la obtención de una composición para el entrecruzamiento de una resina epoxi con un isocianato, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas de: (i) mezclar una resina epoxi y un poliisocianato; (ii) mantener la mezcla a vacío por lo menos durante una hora a una temperatura entre 80 y 120°C; y (iii)

- añadir el triflato de tierra rara según se define en la reivindicación 1 sobre la mezcla resultante de la etapa (ii), pudiendo estar el triflato añadido disuelto o no en un disolvente orgánico.
- [Reivindicación 0011] Un procedimiento para entrecruzar una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende el empleo de un triflato de tierra rara según se define en la reivindicación 1 para entrecruzar una resina epoxi y un isocianato.
- [Reivindicación 0012] Procedimiento para entrecruzar una composición según la reivindicación 11, que comprende el curado de dicha composición mediante calentamiento desde temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida entre 250°C y 300°C.
- [Reivindicación 0013] Un procedimiento para entrecruzar una composición según la reivindicación 12, en el que el calentamiento se lleva a cabo a una velocidad de calentamiento comprendida entre 0,5°C/min y 50°C/min.
- [Reivindicación 0014] Un procedimiento para entrecruzar una composición según la reivindicación 13, en el que el calentamiento se lleva a cabo a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.
- [Reivindicación 0015] Procedimiento para entrecruzar una composición según la reivindicación 12, que comprende llevar a cabo al menos 2 etapas isotérmicas de curado: una etapa a una temperatura comprendida entre 180°C y 220°C y una etapa a una temperatura comprendida entre 250°C y 300°C.
- [Reivindicación 0016] Procedimiento para entrecruzar una composición según la reivindicación 15, que comprende además la realización de una primera etapa isotérmica de curado a una temperatura igual o superior a 120°C e inferior a 180°C.
- [Reivindicación 0017] Procedimiento para entrecruzar una composición según la reivindicación 16, en el que la primera etapa se lleva a cabo a 150°C durante 1 hora; la siguiente etapa a 200°C durante 2 horas y otra etapa a una temperatura de 250°C durante 1 hora.
- [Reivindicación 0018] Resina epoxi entrecruzada obtenible según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 11 – 17.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2011/070511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G, C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI,NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009058715 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGY INC et al.) 07/05/2009, Examples 1-6.	1-18
A	US 4564651 A (MARKERT H. et al.) 14/01/1986, claim 1.	1-18
A	EP 0113575 A1 (MOBIL OIL CORP) 18/07/1984, Examples I-III.	1-18
A	EP 0598433 A2 (ENICHEM SPA) 25/05/1994, page 3, lines 34-50.	1-18
A	GB 1447500 A (HITACHI LTD.) 25/08/1976, claims.	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03/11/2011

Date of mailing of the international search report
(28/11/2011)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. Bautista Sanz

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3498553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/070511

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2009058715 A	07.05.2009	CA2703977 A AR069132 A EP2205653 A US2010227090 A CN101842401 A JP2011503259 A	07.05.2009 30.12.2009 14.07.2010 09.09.2010 22.09.2010 27.01.2011
----- US4564651 A	----- 14.01.1986	----- EP0130454 AB JP60069121 A JP4073451 B JP1787683 C DE3323122 A BR8403123 A ES8503707 A IN162185 A AT47868 T	----- 09.01.1985 19.04.1985 20.11.1992 10.09.1993 23.05.1985 04.06.1985 16.06.1985 16.04.1988 15.11.1989
----- EP0113575 A	----- 18.07.1984	----- NO834743 A AU2279483 A JP59135265 A BR8307241 A ES8504857 A ZA8309459 A	----- 02.07.1984 05.07.1984 03.08.1984 07.08.1984 16.07.1985 28.08.1985
----- EP0598433 A	----- 25.05.1994	----- US5314983 A JP6199985 A	----- 24.05.1994 19.07.1994
----- GB1447500 A	----- 25.08.1976	----- NL7316281 A NL163539 B NL163539 C DE2359386 ABC FR2207952 AB JP49094798 A JP52031000 B JP933191 C AU6294773 A AU470978 B SU525433 A IN140854 A CA1006293 A US4070416 A CH606170 A SE417977 BC	----- 31.05.1974 15.04.1980 15.09.1980 20.06.1974 21.06.1974 09.09.1974 11.08.1977 14.11.1978 29.05.1975 08.04.1976 15.08.1976 01.01.1977 01.03.1977 24.01.1978 31.10.1978 27.04.1981
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/070511

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/00 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

C08G59/68 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2011/070511

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C08G, C08L

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 2009058715 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGY INC et al.) 07/05/2009, Ejemplos 1-6.	1-18
A	US 4564651 A (MARKERT H. et al.) 14/01/1986, reivindicación 1.	1-18
A	EP 0113575 A1 (MOBIL OIL CORP.) 18/07/1984, Ejemplos I-III.	1-18
A	EP 0598433 A2 (ENICHEM SPA) 25/05/1994, página 3, líneas 34-50.	1-18
A	GB 1447500 A (HITACHI LTD) 25/08/1976, reivindicaciones.	1-18

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
03/11/2011

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
28 de noviembre de 2011 (28/11/2011)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Bautista Sanz
Nº de teléfono 91 3498553

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2011/070511

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2009058715 A	07.05.2009	CA2703977 A AR069132 A EP2205653 A US2010227090 A CN101842401 A JP2011503259 A	07.05.2009 30.12.2009 14.07.2010 09.09.2010 22.09.2010 27.01.2011
----- US4564651 A	----- 14.01.1986	----- EP0130454 AB JP60069121 A JP4073451 B JP1787683 C DE3323122 A BR8403123 A ES8503707 A IN162185 A AT47868 T	----- 09.01.1985 19.04.1985 20.11.1992 10.09.1993 23.05.1985 04.06.1985 16.06.1985 16.04.1988 15.11.1989
----- EP0113575 A	----- 18.07.1984	----- NO834743 A AU2279483 A JP59135265 A BR8307241 A ES8504857 A ZA8309459 A	----- 02.07.1984 05.07.1984 03.08.1984 07.08.1984 16.07.1985 28.08.1985
----- EP0598433 A	----- 25.05.1994	----- US5314983 A JP6199985 A	----- 24.05.1994 19.07.1994
----- GB1447500 A	----- 25.08.1976	----- NL7316281 A NL163539 B NL163539 C DE2359386 ABC FR2207952 AB JP49094798 A JP52031000 B JP933191 C AU6294773 A AU470978 B SU525433 A IN140854 A CA1006293 A US4070416 A CH606170 A SE417977 BC	----- 31.05.1974 15.04.1980 15.09.1980 20.06.1974 21.06.1974 09.09.1974 11.08.1977 14.11.1978 29.05.1975 08.04.1976 15.08.1976 01.01.1977 01.03.1977 24.01.1978 31.10.1978 27.04.1981
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C08G18/00 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

C08G59/68 (2006.01)