

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 432**

21 Número de solicitud: 201500768

51 Int. Cl.:

C07F 5/06 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

C08G 65/22 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

27.10.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.04.2017

Fecha de concesión:

04.09.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

11.09.2017

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ (100.0%)
Plaza de San Diego, s/n
28801 Alcalá de Henares (Madrid) ES

72 Inventor/es:

MUÑOZ FERNÁNDEZ, María Teresa;
GONZÁLEZ MOSQUERA, Marta Elena y
CUENCA AGREDA, Tomás

54 Título: **Catalizadores de aluminio muy activos en ROP de glicidil metacrilato**

57 Resumen:

Catalizadores de aluminio muy activos en ROP de glicidil metacrilato. La presente invención consiste en un procedimiento mejorado para la polimerización por apertura de anillo del grupo oxirano del glicidil metacrilato. En concreto, se trata de la síntesis de compuestos de aluminio del tipo (3) y de las aplicaciones que estos compuestos tienen como catalizadores en la polimerización ROP del glicidil metacrilato en ausencia de iniciadores o cocatalizadores a temperatura ambiente y en periodos cortos de tiempo.

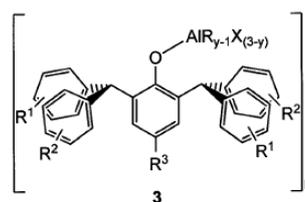


FIG. 1

ES 2 610 432 B2

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

DESCRIPCIÓN**CATALIZADORES DE ALUMINIO MUY ACTIVOS EN ROP DE GLICIDL
METACRILATO****5 SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se encuadra dentro del sector químico, en el subsector de la química organometálica y de polímeros, y, su aplicación, dentro del campo de la electrónica, para la preparación de componentes electrónicos.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

El glicidil metacrilato es un monómero funcionalizado que resulta de gran interés, pues posee dos grupos reactivos, uno es un grupo vinilo y el otro es un grupo oxirano. La polimerización por apertura de anillo de los grupos oxirano permite la formación de poliéteres con sustituyentes vinilo colgantes. El uso más frecuente de este polímero es como material fotocurable con características óptimas para usarlo en dispositivos electrónicos (N. Bicak, *Polym. Bull.* **2006**, 56, 87; N. Bicak, *Eur. Polym. J.* **2007**, 44, 106).

En la bibliografía hay pocos ejemplos de polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato y las condiciones de polimerización requieren elevadas temperaturas, largos periodos de tiempo o la presencia de iniciadores. Así, por ejemplo, se ha utilizado como catalizador succinato de cinc obteniéndose un rendimiento del 69,0% calentando 60 h a 90 °C (N. Bicak, *Polym. Bull.* **2006**, 56, 87).

Otro tipo de catalizador que ha sido utilizado para los procesos de polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato es el triflato de trimetilsililo. Con este tipo de catalizador se ha obtenido un rendimiento del 45,0% tras 240 h a temperatura ambiente y sin iniciador (N. Bicak, *Eur. Polym. J.* **2007**, 44, 106).

Además de la polimerización de glicidil metacrilato, los procesos de copolimerización de este monómero también han despertado interés. A tal efecto, en diciembre de 2007 en la patente US 2007/0299242 A1 de T. Faecke, se describe la copolimerización por apertura de anillo de óxido de propileno y glicidil metacrilato con polietilenglicol utilizando como catalizador un compuesto heterobimetálico con ligandos cianuro, donde un metal puede ser Zn^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Sn^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+3} , Mo^{+4} , Mo^{+6} , Al^{+3} , V^{+4} , V^{+5} , Sr^{+2} , W^{+4} , W^{+6} ,

Cu^{+2} o Cr^{+3} y el otro metal puede ser Fe^{+2} , Co^{+2} , Co^{+3} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+2} , Rh^{+3} , Ru^{+2} , V^{+4} o V^{+5} . Para llevar a cabo dicha copolimerización se activa previamente el catalizador con fenotiazina calentando a 120 °C y, después, se copolimeriza a 100 °C durante 30 minutos.

5

Otro ejemplo descrito es la copolimerización con CO_2 , así se ha conseguido por un lado obtener la inserción de CO_2 en el anillo oxirano, con un 92,0% de rendimiento, utilizando como catalizador una mezcla de MgBr_2 y trifenilfosfina, a temperatura ambiente con una presión de CO_2 de 6,3 MPa (J. J. Shim, *Chem. Cat. Chem.* **2013**, *5*, 1344-1349). Por otra parte, se ha logrado la formación de policarbonatos utilizando como catalizador un compuesto heterometálico de Zn y Co(III) con ligandos cianuro añadiendo 4-metoxifenol para inhibir la polimerización de los grupos vinilo. El proceso de copolimerización se lleva a cabo a 50 °C y 4 MPa de presión de CO_2 durante 13 h (X. H. Zhang, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 3188-3194).

15

Aunque en estos estudios se han utilizado diferentes metales como catalizadores, como son Mg, Zn o Co, en la bibliografía se encuentra que los compuestos de aluminio son catalizadores eficientes en procesos de polimerización por apertura de anillo de monómeros cíclicos (A. L. Brocas, *Progress in Polymer Science*, **2013**, *38*, 845-873; M. E. G. Mosquera, *Organometallics*, **2008**, *27*, 2300-2305). En concreto, se ha descrito un catalizador de aluminio para la polimerización de glicidil metacrilato, en particular, se utiliza tris(isobutil)aluminio en una concentración de monómero de 1,5 M en tolueno. A temperatura ambiente tras 24 h no se forma polímero, sin embargo al añadir bromuro de tetraoctilamonio como iniciador se consigue un 100% de rendimiento tras 2 h (S. Carlotti, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 6356-6364).

25

No se encuentran ejemplos de catalizadores de aluminio que a temperatura ambiente sin la ayuda de un iniciador polimericen por apertura de anillo el glicidil metacrilato.

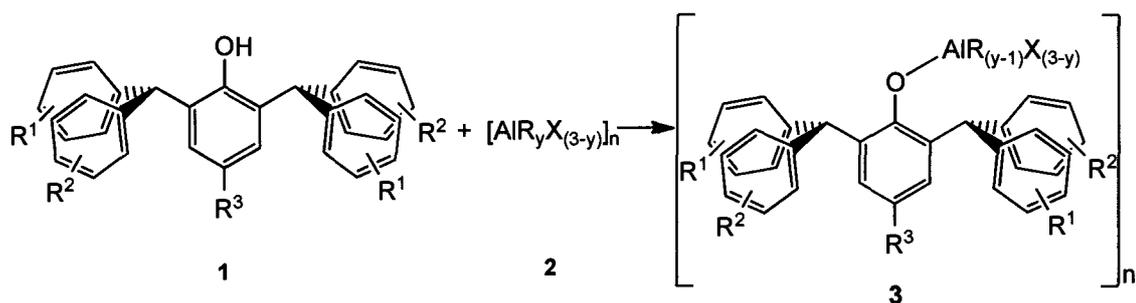
30 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención trata de la síntesis de compuestos arilóxido de aluminio y de su aplicación en procesos de polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a la síntesis de los catalizadores.

A continuación se describe un ejemplo de síntesis general ampliable a cualquiera de ellos.

El procedimiento general que se recoge en el esquema 1, consiste en la reacción de un fenol de tipo (1) con un compuesto de aluminio de tipo (2), todo ello disuelto en un disolvente apolar como tolueno. Al cabo de diez minutos de reacción a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y dejando posteriormente que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente, se obtiene un compuesto de aluminio de tipo (3).



10

Esquema 1. Síntesis del compuesto 3

La reacción de síntesis de estos compuestos es imprescindible llevarla a cabo en atmósfera inerte. La preparación y caracterización de los derivados de tipo (1) ya ha sido descrita por D.J. Mindiola y colaboradores en la patente US 2014/0213805 A1, 31 Julio 2014.

15

Para (1) y (3):

R^1 y R^2 pueden ser H, alquilo, haloalquilo, alcóxido, haloalcóxido, dialquilamino, halodialquilamino, hidroxialquilo o cianuro.

20

R^3 puede ser H, alquilo, haloalquilo, cianoalquilo, alcóxido, dialquilamino o cianuro.

Para (2) y (3):

X puede ser un haluro.

25

R puede ser H, alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo o alcóxido.

Los complejos a los que se refiere esta invención pueden presentar diferentes isómeros o pueden estar solvatados o en forma de sales.

El término "alquilo" se refiere a grupos carbonados lineales o cíclicos a partir de 3 átomos de carbono, que pueden estar o no ramificados. Ejemplos de alquilos no ramificados y lineales son metilo, etilo, propilo, pentilo, hexilo, heptilo. Ejemplos de alquilos lineales ramificados son 2-propilo, 2-butilo. Los grupos cíclicos incluyen ciclopropilo, ciclobutilo o
5 ciclohexilo, entre otros.

El término "alquenilo" o "alquinilo" se refiere a grupos con definición similar a la utilizada para los grupos alquilo, pero que tienen uno o más enlaces dobles o triples $C=C$, $C\equiv C$, respectivamente. Pueden estar o no ramificados y pueden ser lineales o cíclicos a partir
10 de 3 átomos de carbono. Pueden estar o no sustituidos análogamente a los grupos alquilo.

El término "arilo" se refiere a grupos aromáticos como fenilo, naftilo, antraceno.

El término "haloalquilo" se refiere a grupos alquilo con uno o más sustituyentes haluro.
15

El término "alcóxido" se refiere a grupos del tipo -O-alquilo.

El término "haloalcóxido" se refiere a grupos donde el grupo alquilo del alcóxido tiene uno o más sustituyentes haluro.
20

El término "dialquilamino" se refiere a grupos del tipo -N-(alquilo)₂.

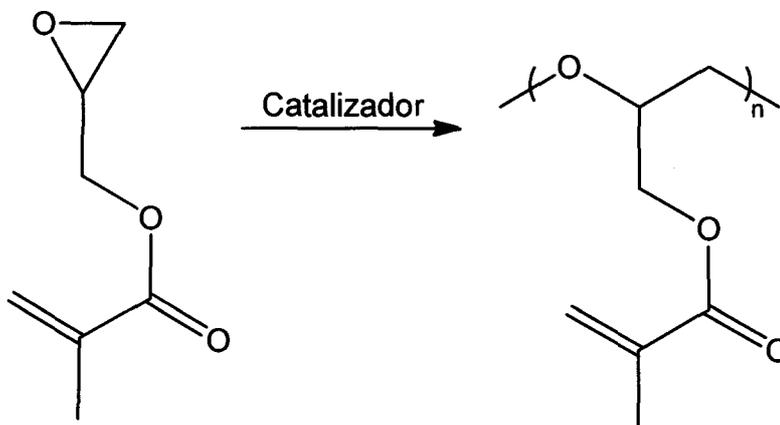
El término "halodialquilamino" se refiere a grupos dialquilamino donde los grupos alquilo tienen uno o más sustituyentes haluro.
25

El término "hidroxialquilo" se refiere a grupos alquilo con uno o más sustituyentes hidroxilo.

En la presente invención se han sintetizado y caracterizado los derivados de tipo (3). Además, se han utilizado estos derivados para estudios de polimerización de glicidil metacrilato.
30

Los procesos de polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato se llevan a cabo como se muestra en el esquema 2. Se lleva a cabo en presencia de un catalizador de aluminio del tipo (3) que aparece en el esquema 1. Se utiliza como disolvente un medio

apolar, como el tolueno. El proceso se lleva a cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente.



5 Esquema 2. Proceso de polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato

El procedimiento de polimerización descrito en esta invención muestran las siguientes ventajas, con respecto a los que ya están descritos:

- 10
- Los catalizadores son resistentes a la degradación en las condiciones de catálisis.
 - Se realizan a temperatura ambiente y a presión atmosférica.
 - No se requiere la utilización de iniciadores o cocatalizadores para que se produzca el proceso de polimerización.
 - Las conversiones son elevadas a tiempos cortos de polimerización.
- 15
- El procedimiento es sencillo, eficiente y barato, puesto que el compuesto que representaría un mayor coste, que es el catalizador, se utiliza en muy baja proporción.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

20 Figura 1.- Se representa un esquema general de los catalizadores de aluminio tipo (3) usados en estos procesos de polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato.

Figura 2.- Diagrama ORTEP de la estructura en estado sólido del compuesto dinuclear de tipo (3) $[\text{AlMe}_2\{2,6\text{-}^i\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}-4\text{-}^i\text{Bu}\}]_2$, obtenida por difracción de rayos X.

25

Esquema 1.- Esquema de síntesis de los catalizadores de aluminio.

Esquema 2.- Esquema del proceso de polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato.

MODO DE REALIZACIÓN

- 5 A continuación se describen detalladamente dos ejemplos de síntesis de los catalizadores y uno de los procesos catalíticos de la invención.

1) Síntesis de los catalizadores, compuestos 3.1 y 3.2.

10 *Compuesto 3.1:*

Sobre una disolución de 0,50 g (1,04 mmol) de 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol en 10 mL de tolueno dentro de un schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añade una disolución de 0,52 mL (0,52 mmol) de $[\text{AlMe}_3]_2$ en 10 mL de tolueno. La mezcla
15 de reacción se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos obteniéndose una disolución naranja y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la disolución se evapora completamente obteniéndose un sólido naranja claro que se identifica como el compuesto **3.1**, el cual se pesa, obteniendo un rendimiento de 97,7% (0,545 g, 0,51 mmol). Para obtener un
20 monocristal de este compuesto, el experimento se realiza como se describe anteriormente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente, la disolución se concentra hasta dejar 4 mL, precipitando un sólido que, por posterior calentamiento suave, se disuelve obteniéndose una disolución naranja la cual se deja reposar hasta alcanzar, de nuevo, la temperatura ambiente y, finalmente, se deja reposar veinte días a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

25

Anal. Calc. (%) para $\text{Al}_2\text{C}_{76}\text{H}_{78}\text{O}_2$ (1076,72 g/mol): C, 84,77; H, 7,24. Exp.: C, 84,42; H, 6,56.

Datos de RMN de ^1H (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -0,66 (s, 6H, AlCH_3), 0,94 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
30 6,71 (s, 2H, CH), 6,98-7,33 (Ph + *m*-OAr-H).

Datos de RMN de ^{13}C (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -5,36 (s, AlCH_3), 31,06 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
34,33 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49,67 (s, CH), 125,71-132,24 (Ph + *m*-OAr), 134,82-152,86 (C cuaternarios).

La estructura del compuesto ha sido caracterizada por difracción de rayos X.

Tabla 1. Datos cristalográficos del compuesto 3.1.

Dato	3.1·3C ₇ H ₈
Fórmula	Al ₂ C ₉₇ H ₁₀₂ O ₂
Peso molecular	1353,80
Color/forma	Incoloro/bloque
Dimensiones del cristal (mm ³)	0,47 x 0,45 x 0,40
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a/b/c</i> (Å)	21,247(8)/ 15,293(6)/ 25,193(8)
$\alpha/\beta/\gamma$ (°)	90/99,64(3)/90
<i>V</i> (Å ³)	8071(5)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ (g/cm ³)	1,120
μ (mm ⁻¹)/ <i>F</i> (000)	0,085/2932
Rango de θ , (°)	3,05-25,71
n°. de reflexiones recogidas	138047
n°. reflexiones independientes / <i>R</i> _{int}	15320/0,3170
n°. datos/restricc. /params	15320/0/904
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,0977/0,2152
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (todos los datos)	0,1896/ 0,2760
GOF (en <i>F</i> ²)	1,066
Diferencia entre pico/agujero (e Å ⁻³)	0,379/-0,413

$$R1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}; wR2 = \frac{\{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)]\}^{1/2}}; GOF = \frac{\{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}}$$

5

Compuesto 3.2:

Sobre una disolución de 0,50 g (1,04 mmol) de 2,6-bis(difenilmetil)-4-*terc*-butilfenol en 10 mL de tolueno dentro de un schlenk en atmósfera de argón y en un baño frío a -78 °C, se añade una disolución de 1,04 mL (0,52 mmol) de [AlClMe₂]₂ en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a -78 °C durante 15 minutos obteniéndose una disolución naranja y, posteriormente, se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Después de media hora de agitación a temperatura ambiente la disolución verde se evapora

completamente, precipitando un sólido verde que se identifica como el compuesto **3.2**, el cual se pesa, obteniendo un rendimiento de 79,2% (0,46 g, 0,82 mmol).

Anal. Calc. (%) para $\text{AlC}_{37}\text{H}_{36}\text{OCl}$ (558,80 g/mol): C, 79,52; H, 6,44. Exp.: C, 78,74; H, 6,07.

5 Datos de RMN de ^1H (400 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -1,42 (s, 3H, AlCH_3), 0,92 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6,97 (s, 2H, CH), 6,98-7,54 (Ph + *m*-OAr-H).

Datos de RMN de ^{13}C (100,6 MHz, 293 K, C_6D_6): δ -9,44 (s, AlCH_3), 30,89 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,40 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49,71 (s, CH), 125,70-130,69 (Ph + *m*-OAr), 134,90-151,32 (C
10 cuaternarios).

2) Polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato.

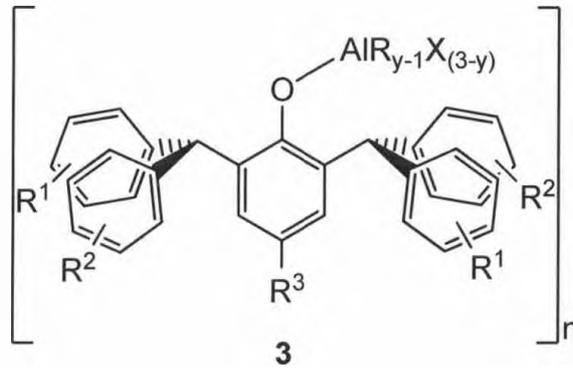
En un vial provisto con agitador magnético, se añaden en el siguiente orden, 16 mg (0,028
15 mmol) del catalizador 3.2 que se disuelven en 1,9 mL de tolueno y 0,38 mL del monómero glicidil metacrilato (2,786 mmol). La reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 30 minutos. El proceso de polimerización se detiene añadiendo 10 mL de hexano. El polímero obtenido se filtra, se lava con agua destilada y se seca a vacío calentando a 70 °C durante una noche. Se obtiene un rendimiento del 90,4% (0,358 g, 2,518 mmol) con
20 respecto al monómero de partida.

APLICACIÓN INDUSTRIAL

En cuanto al sector industrial, los beneficios derivados de esta patente encontrarían aplicabilidad en la industria electrónica en la preparación de componentes electrónicos.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de aluminio caracterizado por la siguiente formula (3):



5

Donde:

- i. R^1 y R^2 pueden ser H, alquilo, haloalquilo, alcóxido, haloalcóxido, dialquilamino, halodialquilamino, hidroxialquilo o cianuro.
- ii. R^3 puede ser H, alquilo, haloalquilo, cianoalquilo, alcóxido, dialquilamino o cianuro.
- iii. R puede ser H, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o alcóxido.
- iv. n puede ser 1 o 2.
- v. y puede ser 3, 2 o 1.

15

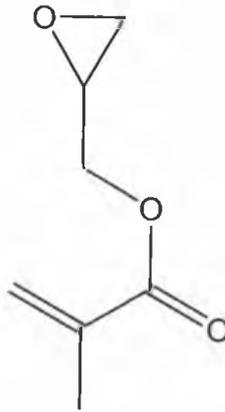
2. Uso de los compuestos de fórmula 3, según la reivindicación 1, como catalizadores en el proceso de polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato.

20

3. Procedimiento de polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato caracterizado porque comprende llevar a cabo la polimerización en un vial, en presencia únicamente del disolvente, del monómero y de un catalizador que consiste en un compuesto de aluminio de fórmula 3 definido en la reivindicación 1.

25

4. Procedimiento de polimerización, según la reivindicación 3, caracterizado porque el producto que se polimeriza es glicidil metacrilato de fórmula:



5. Procedimiento de polimerización, según la reivindicación 3, caracterizado porque la cantidad a usar del catalizador es del 1%.

5

6. Procedimiento de polimerización, según la reivindicación 3, caracterizado por el uso de disolventes apolares o apróticos.

7. Procedimiento de polimerización, según la reivindicación 3, caracterizado porque la temperatura de polimerización es temperatura ambiente.

10

8. Procedimiento de polimerización, según la reivindicación 3, caracterizado por la ausencia de iniciadores o cocatalizadores.

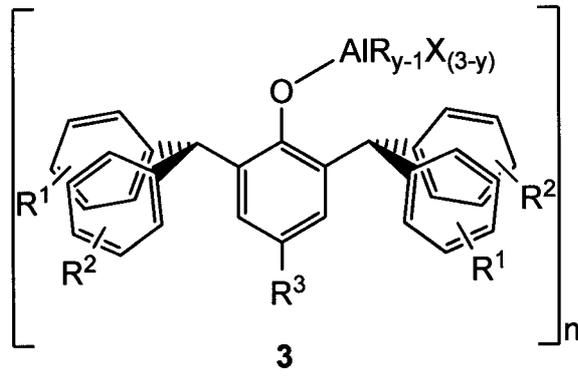


FIG. 1

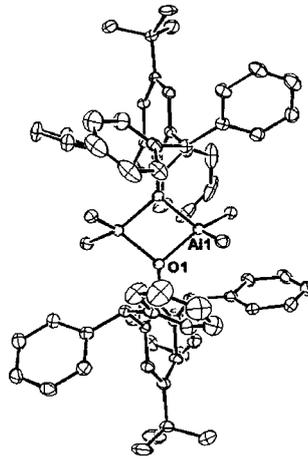
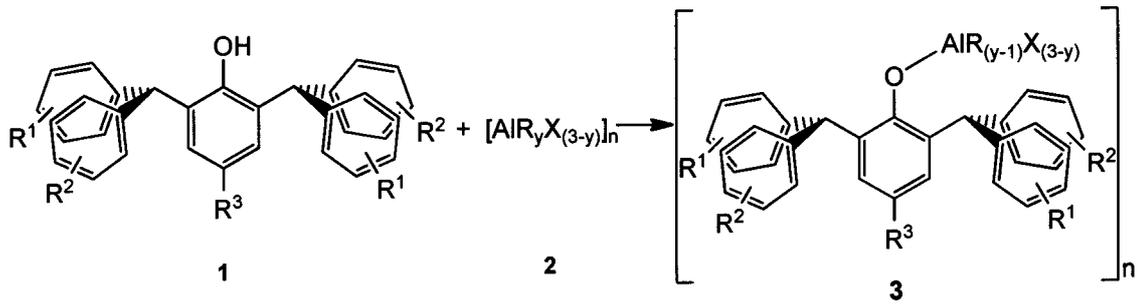
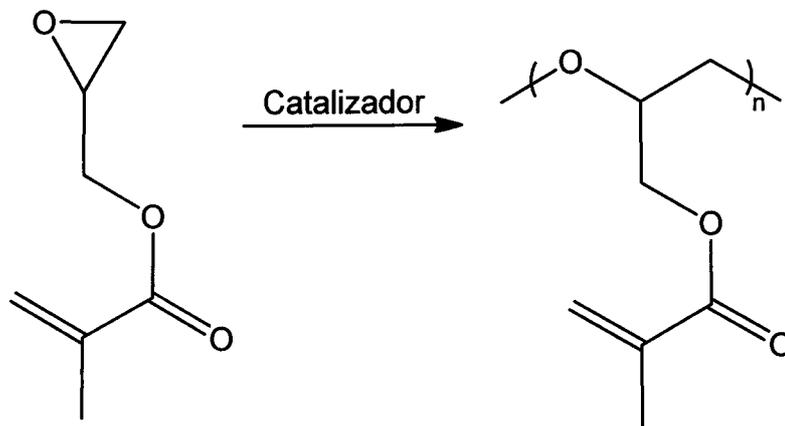


FIG. 2



Esquema 1



Esquema 2



- ②① N.º solicitud: 201500768
②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.10.2015
②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	BROCAS, A. L. et al. "Polyether synthesis: From activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization". Progress in Polymer Science, 2013, Vol. 38, páginas 845-873. Ver Apartado 3.3.; esquemas 11, 13, 15 y 17; apartado 5.2.4.; esquema 48.	1-8
A	MUÑOZ, M. T. et al. "Heterometallic aluminates: alkali metals trapped by an aluminium aryloxide claw". Dalton Transactions, 2014, Vol. 43, páginas 14377-14385. Ver resumen; figura 1.	1-8
A	LABBÉ, A. et al. "Selective Ring-Opening Polymerization of Glycidyl Methacrylate: Toward the Synthesis of Cross-Linked (Co)polyethers with Thermoresponsive Properties". Macromolecules, 2011, Vol. 44, páginas 6356-6364. Ver resumen.	1-8
A	US 2002013388 A1 (SHOJI SHIGERU et al.) 31.01.2002, párrafos 2,11,16,26.	1-8

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
08.06.2016

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F5/06 (2006.01)

B01J31/14 (2006.01)

C08G65/22 (2006.01)

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

B01J, C07F, C08G

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, NPL, XPESP, BIOSIS, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.06.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-8	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	BROCAS, A. L. et al. "Polyether synthesis: From activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization". Progress in Polymer Science, 2013, Vol. 38, páginas 845-873.	26.09.2012
D02	MUÑOZ, M. T. et al. "Heterometallic aluminates: alkali metals trapped by an aluminium aryloxide claw". Dalton Transactions, 2014, Vol. 43, páginas 14377-14385.	2014
D03	LABBÉ, A. et al. "Selective Ring-Opening Polymerization of Glycidyl Methacrylate: Toward the Synthesis of Cross-Linked (Co)polyethers with Thermoresponsive Properties". Macromolecules, 2011, Vol. 44, páginas 6356-6364.	26.07.2011
D04	US 2002013388 A1 (SHOJI SHIGERU et al.)	31.01.2002

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

La solicitud se refiere a complejos arilóxido de aluminio de fórmula general 3, al uso de dichos complejos como catalizadores en procesos de polimerización de glicidil metacrilato y a un procedimiento de polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato catalizado por los complejos arilóxido de aluminio.

El documento D01 divulga compuestos arilóxido de aluminio en los que el grupo arilo es un grupo tetrafenilporfirina como catalizadores junto a ácidos de Lewis en reacciones de polimerización de metacrilatos y de epóxidos por apertura de anillo. Recoge igualmente compuestos difenilóxido de aluminio como catalizadores en reacciones de polimerización de epóxidos por apertura de anillo junto a trietilamina (Apartado 3.3.; Esquema 11, 13, 15 y 17). La polimerización de glicidil metacrilato puede ser llevada a cabo utilizando triisobutilaluminio como catalizador junto a bromuro de tetraoctilamonio como iniciador (Apartado 5.2.4.; Esquema 48). Dichos compuestos arilóxidos de aluminio difieren de los definidos en la solicitud en la naturaleza del grupo arilo del compuesto organometálico así como en la diferente coordinación del aluminio con los grupos arilóxido.

El documento D02 divulga un complejo arilóxido de aluminio que difiere del complejo definido en la solicitud en que el grupo arilo es un grupo difenilo (Resumen; Figura 1).

Los documentos D03 y D04 divulgan el uso de triisobutilaluminio como catalizador en reacciones de polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato en presencia de iniciadores (D03: resumen; D04: párrafos 2, 11, 16 y 26).

La diferencia entre los compuestos objeto de la invención y los divulgados en los anteriores documentos, considerados los más cercanos en el estado de la técnica, reside en la naturaleza del grupo arilo del compuesto organometálico, siendo este un grupo pentafenilo muy impedido. El uso de dichos compuestos organometálicos de aluminio funcionalizados con un grupo pentafenilo como catalizadores en reacciones de polimerización de glicidil metacrilato permite llevar a cabo las reacciones a temperatura ambiente y en ausencia de iniciadores.

No existe indicios en el estado de la técnica que oriente hacia la funcionalización de los compuestos organometálicos de aluminio con dicho grupo pentafenilo, por tanto no se considera obvio incorporar dicho grupo arilo para favorecer la catálisis de los procesos de polimerización de epóxidos, dando lugar a las ventajas técnicas descritas en la invención.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-8 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).