(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 696 799**

(21) Número de solicitud: 201730939

(51) Int. CI.:

C07C 39/15 (2006.01)
C07D 303/23 (2006.01)
C07D 307/60 (2006.01)
C07C 211/55 (2006.01)
C07C 321/16 (2006.01)
C08G 59/06 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

17.07.2017

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

17.01.2019

(71) Solicitantes:

FUNDACIÓN IMDEA MATERIALES (100.0%)
C/ Eric Kandel, 2
28906 Getafe (Madrid) ES

(72) Inventor/es:

WANG, De-yi;
LI, Cheng;
WAN, Jintao y
LI, Zhi

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **MONÓMEROS DE RESINA Y AGENTES DE CURADO DE BASE BIOLÓGICA DERIVADOS DE EUGENOL Y USO DE LOS MISMOS**

(57) Resumen:

Monómeros de resina y agentes de curado de base biológica derivados de eugenol y uso de los mismos.

La presente invención se refiere a monómeros de resina y a resinas de base biológica renovables, a agentes de curado y a un artículo curado que comprende dicho monómero de resina o dicho agente de curado, en particular, a derivados de eugenol. Además, la invención se refiere al proceso de obtención de dichos agentes de curado y a sus usos como material de recubrimiento, adhesivo, de encapsulamiento o de impregnación y material dental.

ES 2 696 799 A1

MONÓMEROS DE RESINA Y AGENTES DE CURADO DE BASE BIOLÓGICA DERIVADOS DE EUGENOL Y USO DE LOS MISMOS

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a monómeros de resina y a resinas de base biológica renovables, a agentes de curado y a un artículo curado que comprende dicho monómero de resina o dicho agente de curado, en particular, a derivados de eugenol. Además, la invención se refiere al proceso de obtención de dichos agentes de curado y a sus usos como material de recubrimiento, adhesivo, de encapsulamiento o de impregnación y material dental.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las resinas epoxídicas termoestables encuentran aplicaciones importantes y muy versátiles en muchos sectores industriales, tales como recubrimientos, adhesivos, materiales compuestos estructurales y materiales de aislamiento y empaquetamiento para aparatos eléctricos y electrónicos, debido a sus propiedades finales globales bien equilibradas y a su excelente capacidad de procesamiento. Ahora la mayoría de las resinas epoxídicas (más del 80%) se producen a partir de bisfenol A (BPA) y epiclorhidrina, es decir, diglicidiléter de bisfenol A, y se usan ampliamente en nuestra vida. Sin embargo, hasta la fecha, las materias primas para la producción de resinas epoxídicas proceden principalmente de materiales no renovables. Además, el enlace químico derivado de BPA en resinas epoxídicas curadas no es completamente estable durante una exposición prolongada al medio ambiente, y puede degradarse lentamente para liberar una pequeña cantidad de BPA en el medio ambiente, especialmente para aplicaciones de envasado de bebidas y alimentos. Muchos estudios han demostrado que incluso cantidades traza de BPA ejercen potentes efectos similares a los de los estrógenos en los organismos vivos, y la Unión Europea ha prohibido la fabricación y la importación de recipientes que contienen incluso una cantidad muy pequeña de BPA.

Con la creciente escasez de recursos fósiles no renovables y los problemas ambientales, el uso de los recursos naturales renovables para reemplazar los materiales tradicionales basados en fósiles para producir productos energéticos y poliméricos, va cobrando cada vez mayor importancia. Actualmente hay una gran demanda de resinas epoxídicas de base biológica como alternativa respetuosa con el medio ambiente para reemplazar las resinas epoxídicas derivadas de petróleo, en

especial, la tradicional resina epoxídica de bisfenol A. Un ejemplo típico es el aceite de soja epoxidado, que es una resina epoxídica no tóxica, asequible, de base biológica, renovable. Sin embargo, no se usa directamente como matriz de resina epoxídica sola debido a su baja resistencia térmica y blandura, en especial, a su baja temperatura vítrea y bajas propiedades mecánicas en comparación con las resinas epoxídicas de bisfenol A comunes. Por esta razón, el aceite de soja epoxidado se usa principalmente como plastificante para muchas resinas sintéticas, en particular, resina de cloruro de polivinilo (PVC).

Aparte del aceite de soja epoxidado, se han hecho muchos esfuerzos por desarrollar nuevos sistemas de resina epoxídica de base biológica con propiedades mejoradas y una mayor aplicabilidad.

La patente de EE.UU. n.º US 8552081 describe composiciones de resina epoxídica de base biológica de alto módulo (rigidez) y sistemas de curado que consisten en un aceite de triglicérido biológico epoxidado o un triglicérido de acrilato biológico epoxidado, un catalizador activado por radiación UV o calor y un compuesto de reticulación no aromático biológico. En este caso, los agentes de curado se seleccionan de ácido itacónico o anhídrido itacónico.

La solicitud de patente de EE.UU. n.º US 20120220742 presenta resinas epoxídicas curables a base de furano, que pueden reemplazar un compuesto aromático producido a través de un proceso petroquímico que puede proporcionar un compuesto curable respetuoso con el medio ambiente, evitando el uso de bisfenol A sintético derivado de recursos a base de petróleo.

La patente china n.º CN102206324 B desvela composiciones epoxídicas que consisten en una resina epoxídica basada en resina y un anhídrido de ácido de aceite de tung que comprende una pequeña cantidad de catalizador. Las resinas epoxídicas curadas muestran mejores propiedades mecánicas, una buena resistencia a la radiación UV y una excelente resistencia al envejecimiento.

La solicitud de patente de EE.UU. n.º US20120148740 desvela un método de fabricación de resinas epoxídicas de base biológica. Las materias primas de las resinas incluyen lignina, poliol, disolvente, catalizador, anhídrido de ácido y compuesto multiepoxídico. Estas resinas epoxídicas de base biológica tienen una excelente compatibilidad con disolventes y, por lo tanto, los recubrimientos relacionados podrían

aplicarse a superficies de todo tipo de materiales de base.

La patente de EE.UU. n.º US 7 619056 B2 desvela formulaciones de resina epoxídica derivadas de bisglicidiléteres de azúcares anhidros derivados de plantas y agente de curado (poliaminas o ácidos policarboxílicos derivados de plantas o sus derivados). Estas formulaciones de resina epoxídica son hidrosolubles y se pueden curar suficientemente a temperatura ambiente, mostrando el potencial como materiales de recubrimiento para reemplazar sistemas de resina epoxídica a base de bisfenol A.

En el documento (Biomacromolecules 2011, 12, 2416–2428), se curaron nuevas resinas epoxídicas de base biológica altamente funcionales, ésteres de sacarosa epoxidados de ácidos grasos (ESEFA) con un anhídrido cicloalifático líquido. Los ESEFA curados con anhídrido tienen un módulo más alto que el control de aceite de soja epoxidado curado, y los primeros son duros y dúctiles. La temperatura vítrea de los ESEFA puede alcanzar hasta 103 ºC.

En otro documento (Green *Chem*., 2013, 15, 2466–2475), Kun Huang, *et al* informaron de resinas epoxídicas de base biológica derivadas de diácido C_{21} y triácido C_{22} derivados de ácidos grasos de aceite de tung, y descubrieron que la temperatura vítrea de una de estas resinas epoxídicas curadas con anhídrido metílico ácido, el triglicidiléster de C_{22}TA, pudo alcanzar tanto como 131 ºC.

La patente china n.º CN102276788 se refiere a una resina basada en ácido gálico con un elevado valor epoxídico, de manera que la resina epoxídica curada tiene una alta densidad de reticulación y buenas propiedades mecánicas y propiedades térmicas.

En el documento (Polymer International 2014, 63, 760-765), Jinwen Zhang, *et al.,* informaron de una nueva resina epoxídica bifuncional por epoxidación de los grupos hidroxilo dobles y luego fenólicos. Esta resina epoxídica se curó mediante un anhídrido derivado de colofonia. Las resinas epoxídicas curadas mostraron la temperatura vítrea de 153 ºC.

Por las razones expuestas anteriormente, es necesario desarrollar nuevos sistemas de resina con propiedades altamente versátiles para satisfacer una selección más amplia de aplicaciones como recubrimientos, materiales adhesivos, aislantes y encapsulantes, matriz para compuestos estructurales, etc.

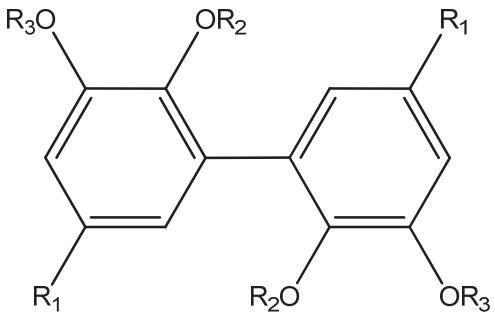
DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a monómeros de resina de base biológica, renovable, con propiedades altamente versátiles y afinadas. Además, la invención se refiere a las formulaciones de resina que comprenden al menos un monómero de resina de base biológica o un agente de curado de base biológica con propiedades térmicas y mecánicas interesantes. Estos sistemas de resina son útiles en la sustitución de los sistemas de resina basados en bisfenol A convencionales y, por lo tanto, útiles en muchas aplicaciones.

Las principales ventajas de estas resinas renovables de base biológica con respecto al estado de la técnica son:

- compuestos de base biológica, por tanto, respetuosos con el medio ambiente;
- no basados en fósiles;
- no tóxicos;
- resina renovable debida al material raro con respecto a la resina vegetal.

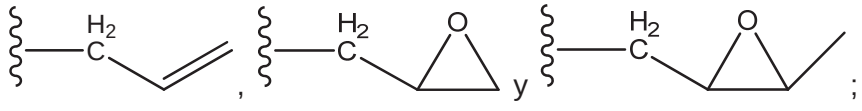
Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un monómero de resina renovable de base biológica descrito por la siguiente fórmula molecular general I:



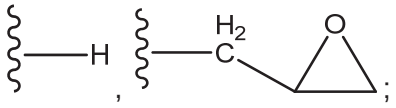
[I]

en la que:

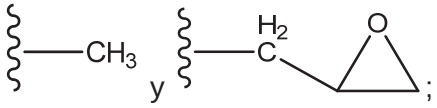
R_1 se selecciona de la lista que consiste en:



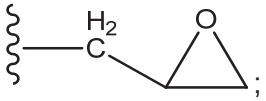
R_2 es:



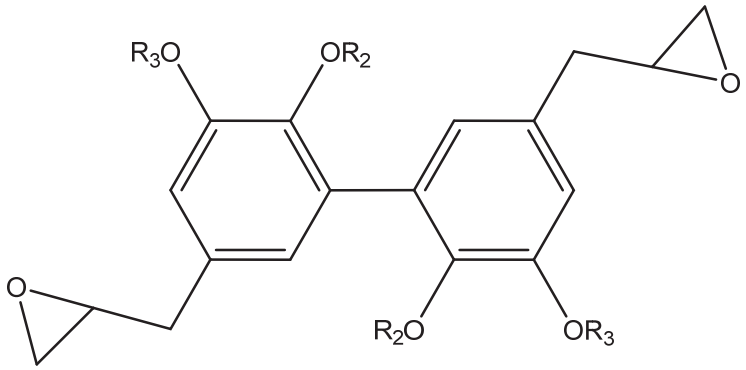
R_3 se selecciona de la lista que consiste en:



En una realización preferida, R_1 es:

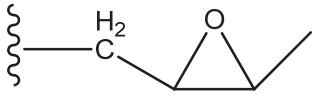


en este caso, los monómeros epoxídicos se pueden expresar por la fórmula general [II]:

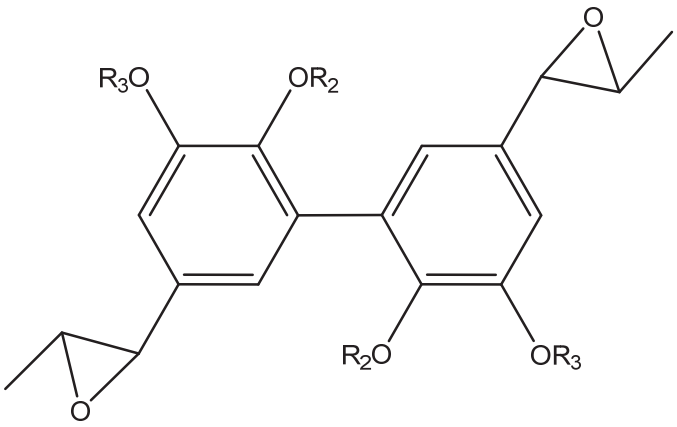


[II]

En otra realización preferida, R_1 es:



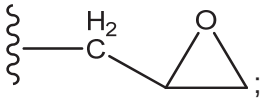
en este caso, los monómeros epoxídicos se pueden expresar por la fórmula general [III]:



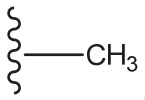
[III].

En una realización más preferida,

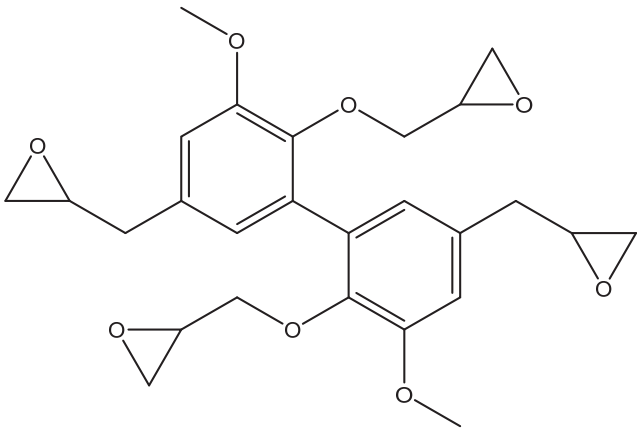
R_1 es:



y R_3 es:

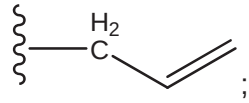


en este caso, el monómero epoxídico es:

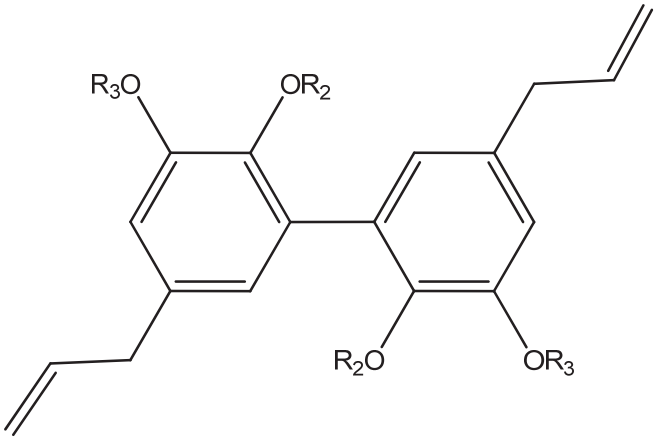


[IV]

En otra realización preferida, R_1 es:



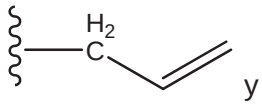
en este caso, los monómeros epoxídicos se pueden expresar por la fórmula general [VI]:



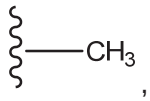
[V]

En una realización más preferida,

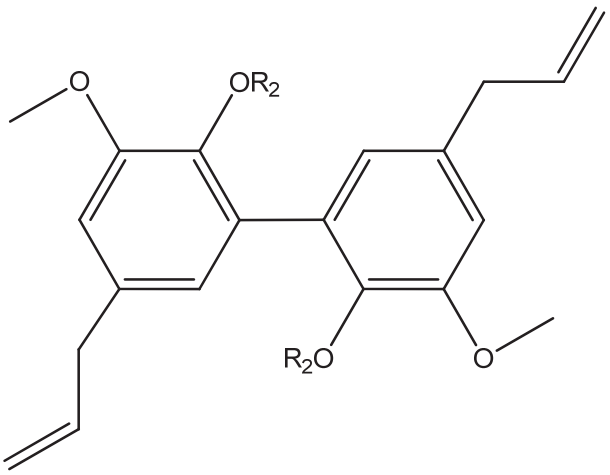
R_1 es:



R_3 es:



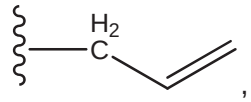
entonces, dicha realización preferida es un monómero derivado de biseugenol con fórmula general [XVII]:



[VI]

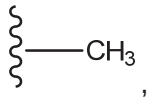
En otra realización preferida,

R_1 es:



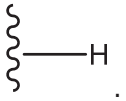
,

R_3 es:



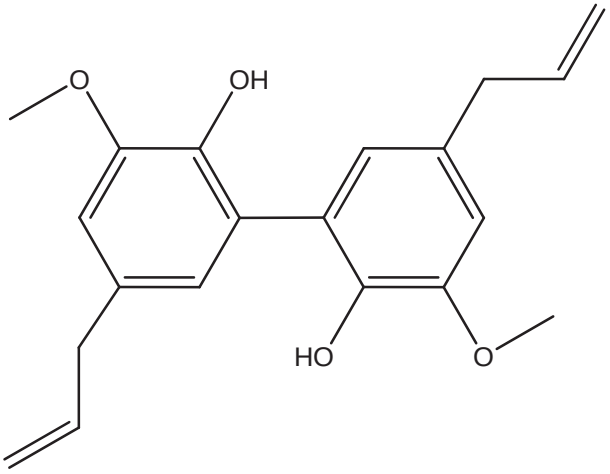
,

y R_2 es:



.

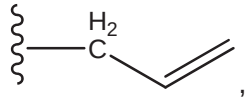
entonces, dicha realización preferida es un monómero de biseugenol [XVI]:



[VII]

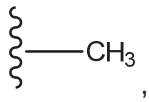
En otra realización preferida,

R_1 es:



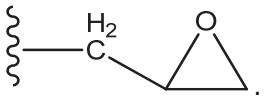
,

R_3 es:



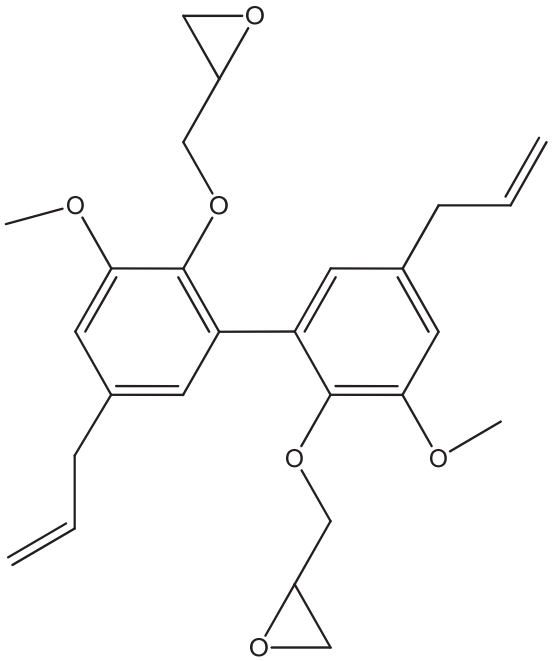
,

y R_2 es:



.

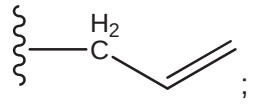
entonces, dicha realización preferida es un monómero derivado de biseugenol [XVI]:



[VIII]

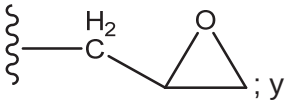
En otra realización preferida,

R_1 es:



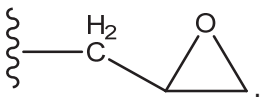
;

R_2 es:



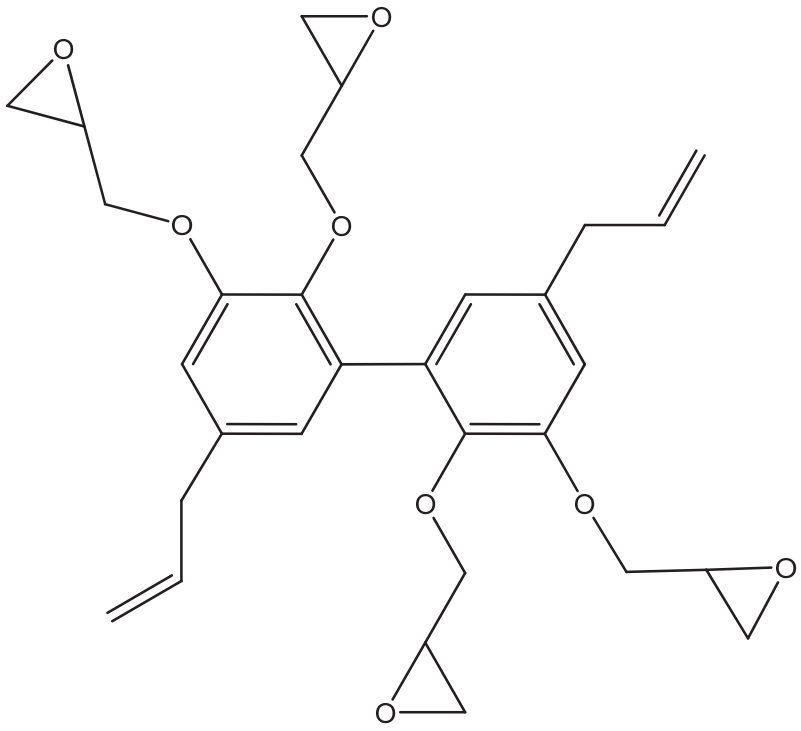
; y

R_3 es:



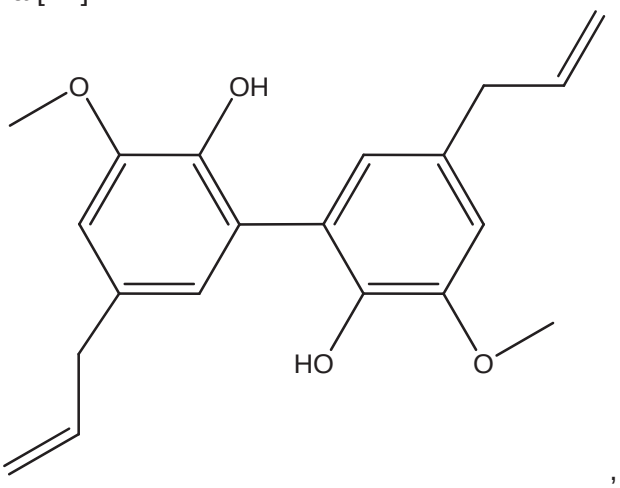
.

en este caso, el monómero es de fórmula [VIII]:



[IX]

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al proceso de obtención del monómero de fórmula [VII]:



,

[VII]

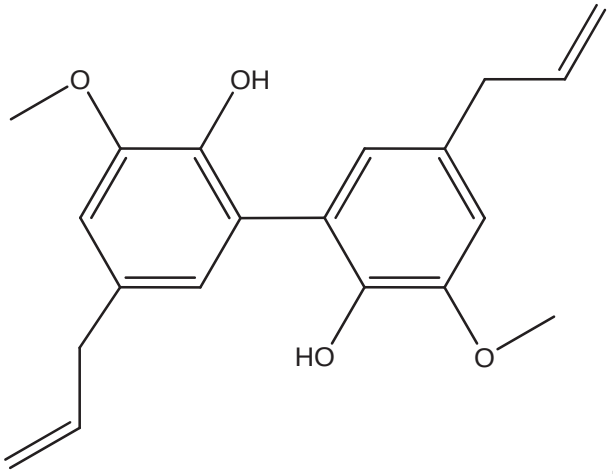
caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

a) mezclar eugenol, acetona, agua, amoníaco acuoso entre sí a temperatura ambiente;

b) añadir hexacianoferrato de potasio gota a gota a la mezcla a temperatura ambiente con agitación;

c) añadir hidróxido de amonio acuoso al producto de reacción de la etapa (b) y agitar;

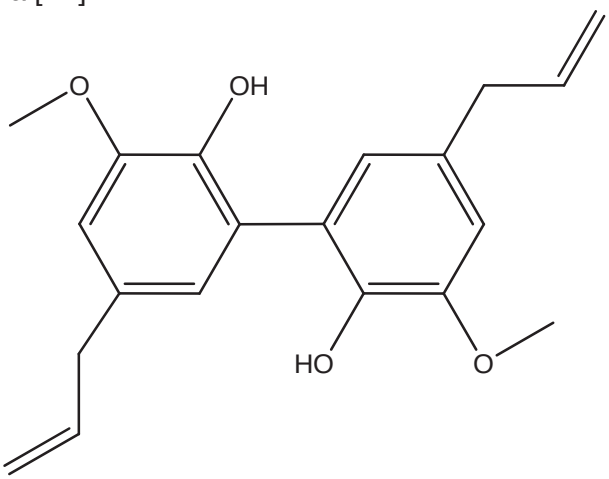
d) filtrar el precipitado obtenido en la etapa (c), lavar y secar en horno al vacío para producir el Compuesto 5,5'-Biseugenol de fórmula [VII].



.

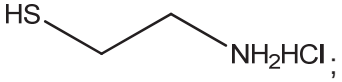
[VII]

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al proceso de obtención de agentes de curado, caracterizado por que comprende la reacción del monómero 5,5'-biseugenol de fórmula [VII]:



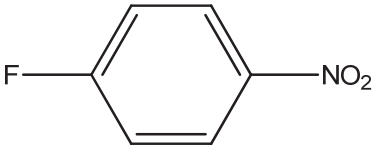
[VII]

con un reactivo seleccionado de la lista que consiste en:

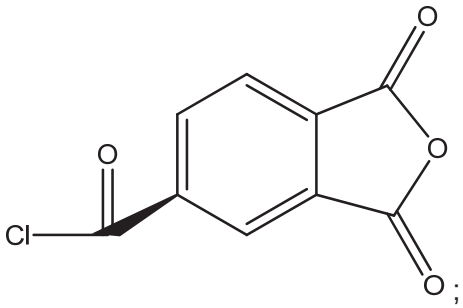


;

$AlCl_3$ y Me_2S;

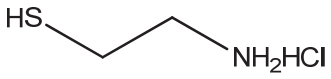


seguido de $NH_2NH_2H_2O$;



y $ClCH_2CN$ seguido de $LiALH_4$.

Si el reactivo usado es:



entonces, el proceso comprende las siguientes etapas:

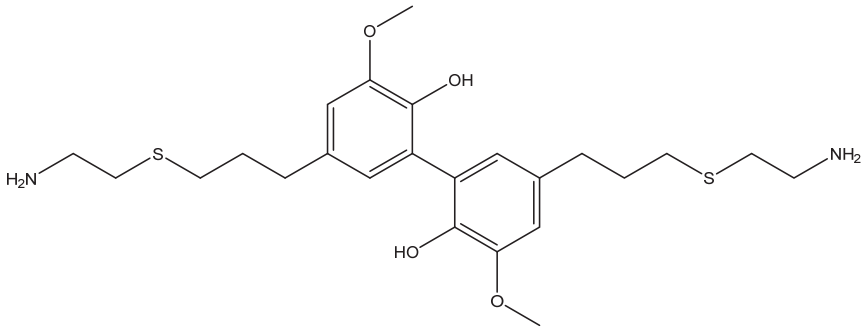
i) mezclar 5,5'-biseugenol de fórmula [VII] y anhídrido de clorhidrato de cisteamina en una solución de 1,4-dioxano/etanol a temperatura ambiente con agitación bajo irradiación de lámpara UV;

ii) eliminar a presión reducida el disolvente obtenido en la etapa (i), obteniéndose el producto en crudo;

iii) disolver el producto en crudo de la etapa ii) en CH_2Cl_2 y lavarlo con solución acuosa saturada de Na_2CO_3; y

iv) eliminar el disolvente de la etapa iii) y se obtiene un agente de curado diamino derivado de eugenol.

Otro aspecto de la presente invención es, obtener de acuerdo con el proceso, un agente de curado de base biológica caracterizado por la fórmula [X]:



[X]

Si los reactivos usados son:

$AlCl_3$ y Me_2S,

entonces, el proceso comprende las siguientes etapas:

i) mezclar 5,5'-biseugenol de fórmula [VII] y Me_2S en una solución de $AlCl_3$ a temperatura ambiente con agitación;

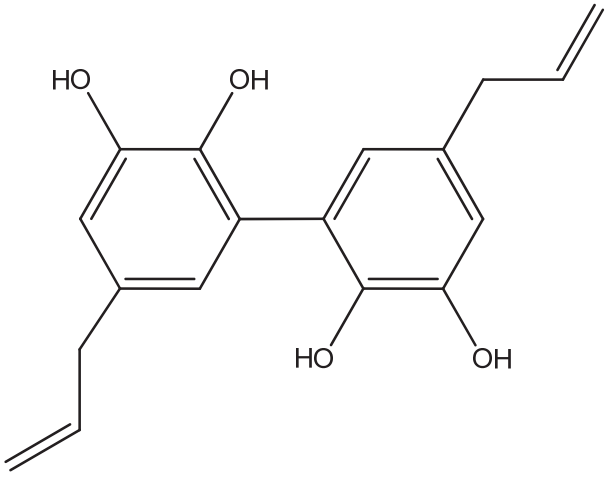
ii) inactivar la solución obtenida en la etapa i) en agua enfriada con hielo;

iii) diluir el producto de la etapa ii) en ácido clorhídrico y extraer con acetato de etilo;

iv) lavar con salmuera la fracción extraída de la etapa iii) hasta alcanzar un pH neutro y secar el producto obtenido;

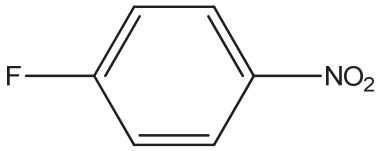
v) evaporar el producto de la etapa iv) a vacío, proporcionando el compuesto objetivo que contiene cuatro grupos hidroxilo fenólicos.

Otro aspecto de la presente invención es obtener, de acuerdo con el proceso, un agente de curado de base biológica caracterizado por la fórmula [XI]:



[XI]

Si el reactivo usado es:



seguido de:

$NH_2NH_2H_2O$

entonces, el proceso comprende las siguientes etapas:

i) mezclar 5,5'-biseugenol, 4-fluoronitrobenceno y K_2CO_3 en una solución de DMF a temperatura adecuada con agitación;

ii) separar por filtración el producto sólido blanco obtenido en la etapa i), eliminándose el disolvente a presión reducida de la etapa (i), obteniéndose la fase orgánica;

iii) eliminar el disolvente obtenido de la etapa iii) a presión reducida, obteniéndose un producto en crudo;

iv) lavar y secar el producto en crudo de la etapa iii), obteniéndose un producto intermedio de nitrilo;

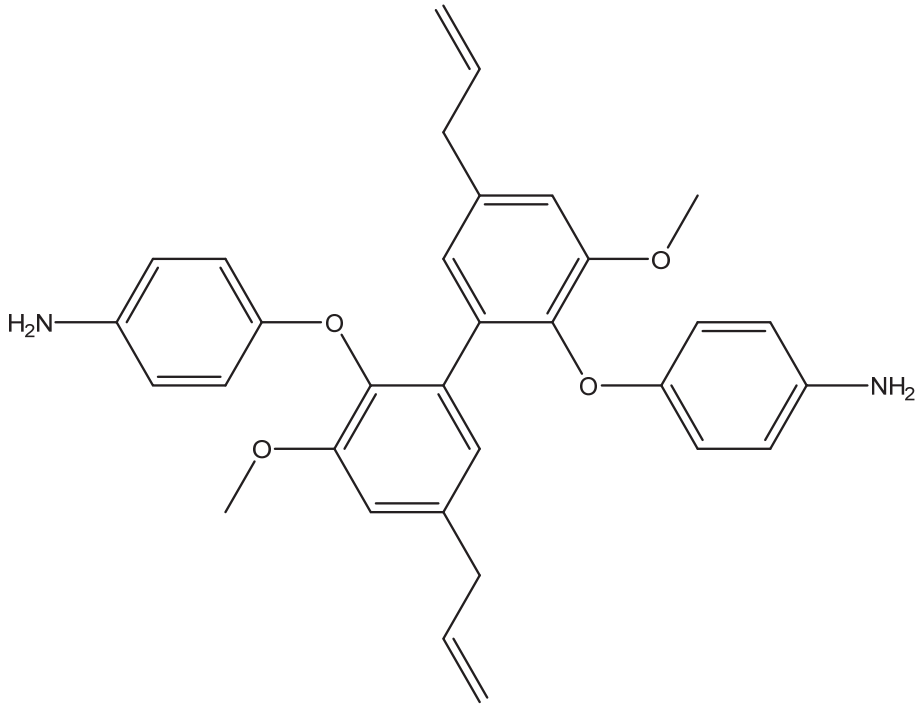
v) disolver el producto intermedio de nitrilo obtenido en la etapa iv) disuelto en etanol con un catalizador y calentar a reflujo;

vi) añadir gota a gota hidrato de hidracina a la mezcla de la etapa v);

vii) separar por filtración el catalizador; y

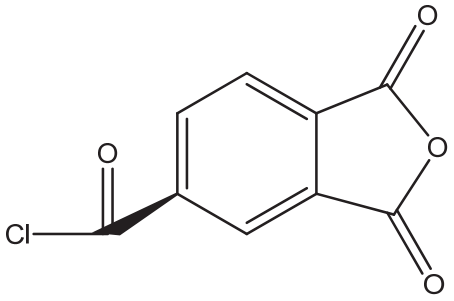
viii) eliminar el disolvente obtenido en la etapa vii) y secar, obteniéndose agente de curado de diamina aromática.

Otro aspecto de la presente invención es obtener de acuerdo con el proceso un agente de curado de base biológica caracterizado por la fórmula [XII]:



[XII]

Si el reactivo usado es:



entonces, el proceso comprende las siguientes etapas:

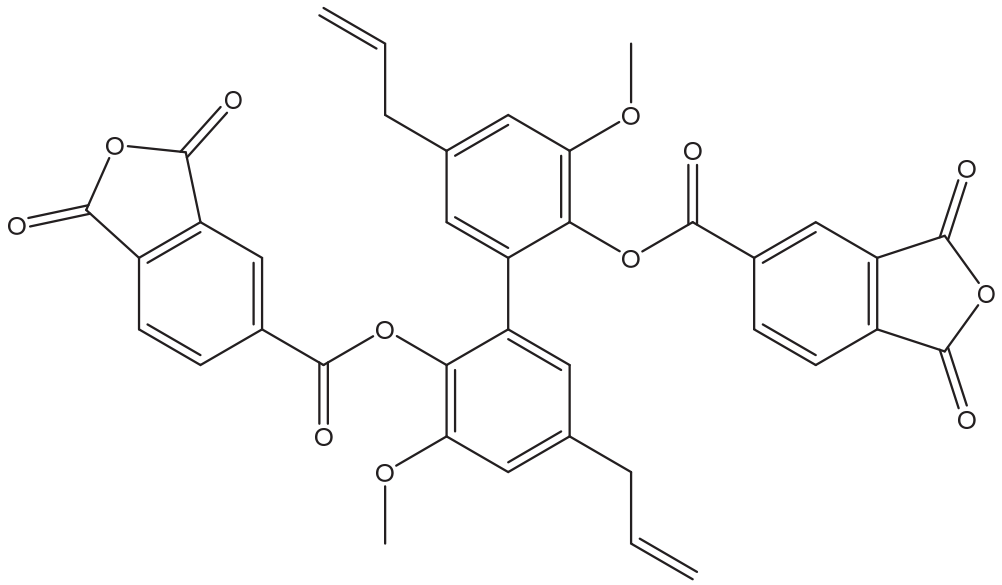
i) mezclar 5,5'-Biseugenol y anhídrido 4-cloroformilftálico en THF y piridina enfriada en un baño de hielo;

ii) separar por filtración el sólido blanco obtenido en la etapa (i) y lavar con THF el producto filtrado;

iii) concentrar el disolvente obtenido de la etapa ii) a presión reducida, y

iv) secar el producto obtenido de la etapa iii), obteniéndose el agente de curado de ácido anhídrido.

Otro aspecto de la presente invención es obtener de acuerdo con el proceso un agente de curado de base biológica caracterizado por la fórmula [XIII]:



[XIII]

Si el reactivo usado es:

$ClCH_2CN$

seguido de:

$LiAlH_4$,

entonces, el proceso comprende las siguientes etapas:

i) mezclar 5,5'-biseugenol, 2-cloroetanonitrilo y K_2CO_3 en una solución de DMF a temperatura adecuada con agitación;

ii) separar por filtración el producto sólido blanco obtenido en la etapa i), eliminándose el disolvente a presión reducida de la etapa (i), obteniéndose la fase orgánica;

iii) retirar el disolvente obtenido de la etapa iii) a presión reducida, obteniéndose un producto en crudo;

iv) lavar y secar el producto en crudo de la etapa iii), obteniéndose un producto intermedio de nitrilo;

v) disolver el producto intermedio de nitrilo obtenido en la etapa iv) disuelto en THF seco;

vi) añadir a la mezcla de la etapa v) $LiAlH_4$ sólido y agitar;

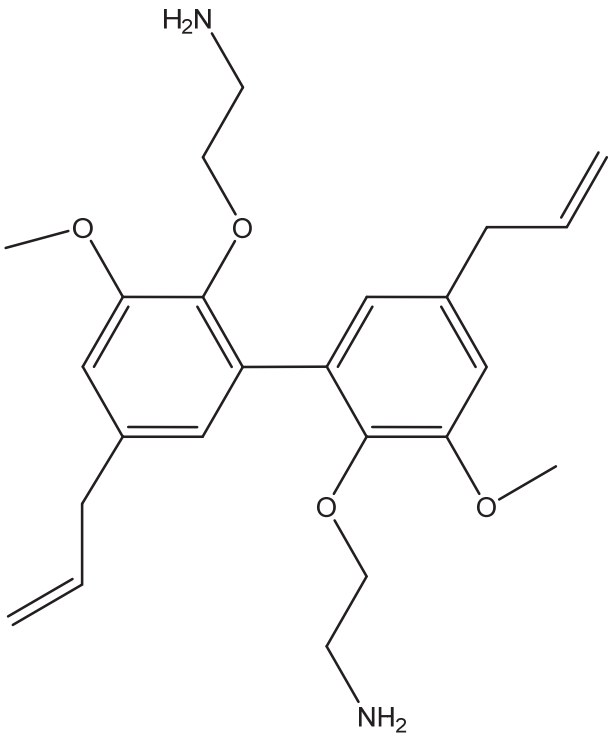
vii) reducir la hidrogenación a temperatura ambiente; y

viii) separar por filtración el disolvente obtenido de la etapa vii) y añadir agua, obteniéndose el producto en crudo;

ix) extraer el producto en crudo obtenido en la etapa viii) con CH_2Cl_2 y lavar con agua varias veces;

x) eliminar el disolvente de la etapa ix), obteniéndose agente de curado de diamina alifática.

Otro aspecto de la presente invención es obtener de acuerdo con el proceso un agente de curado de base biológica caracterizado por la fórmula [XIV]:



[XIV]

Otro aspecto de la presente invención se refiere a los usos de los agentes de curado mencionados anteriormente para curar resinas epoxídicas, pudiéndose usar dichas resinas epoxídica como recubrimientos, adhesivos, materiales de encapsulamiento o de impregnación, o materiales dentales.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a la resina renovable de base biológica que comprende los monómeros biológicos descritos anteriormente o los agentes de curado descritos anteriormente.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un artículo curado que comprende la resina de base biológica mencionada anteriormente.

El último aspecto de la presente invención se refiere a un proceso de curado de las resinas de base biológica mencionadas anteriormente o de los agentes de curado mencionados anteriormente, caracterizado por que comprende una etapa de mezclado de al menos un monómero de resina renovable de base biológica, con un agente de

curado a un intervalo de temperaturas de entre 20 ºC y 250 ºC, preferentemente el tiempo de curado es de un intervalo de varios minutos a 20 horas, en el que la cantidad del agente de curado es entre 0,8 y 1,5 equivalentes molares de grupos epoxídicos del monómero. Las diferencias entre los diferentes agentes de curado son que la condición de curado de la resina será diferente y las propiedades de la resina epoxídica curada serán muy diferentes.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado entendido comúnmente por un experto habitual en la materia a la que pertenece la presente invención. Pueden usarse métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento en la práctica de la presente invención. A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones, el término "comprender" y sus variaciones no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Objetos, ventajas y características adicionales de la invención se harán evidentes para los expertos en la materia tras el examen de la descripción o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo ilustrativo, y no pretenden ser limitantes de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG. 1. El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón (H^1) del monómero coincide con su estructura molecular esperada.

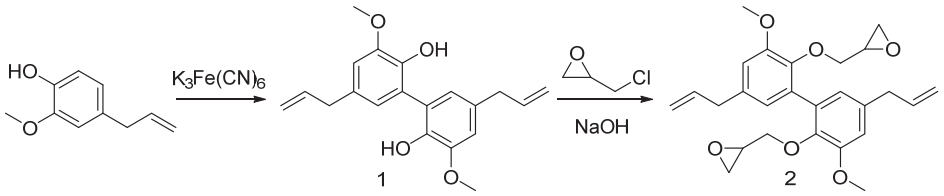
FIG. 2. El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de carbono (C^{13}) del monómero coincide con su estructura molecular esperada.

FIG. 3. Curvas analíticas mecánicas dinámicas de resina epoxídica curada en el Ejemplo 3.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

La ruta sintética general para la obtención de resina epoxídica basada en 5,5'-Biseugenol se muestra en el Esquema 1, y a continuación, se muestran procedimientos detallados para productos concretos.



Se mezclaron Eugenol, acetona, agua, amoníaco acuoso a temperatura ambiente. A continuación, se añadió gota a gota a la mezcla hexacianoferrato de potasio a temperatura ambiente con agitación. Después de eso, se añadió otro hidróxido de amonio acuoso a los sistemas de reacción. La reacción avanzó durante la noche con agitación. El precipitado se separó por filtración y se lavó varias veces con agua hasta obtenerse un sólido, y se secó en un horno al vacío, proporcionando el Compuesto 1, 5,5'-Biseugenol.

5,5'-Biseugenol, la epiclorhidrina en exceso y el catalizador se mezclaron, y se calentaron hasta obtenerse una solución adecuada con agitación continua. Tras ello, se vertió la solución de NaOH y se agitó durante la noche a una temperatura adecuada. Tras ello, se añadió agua al matraz con agitación para disolver las sales, después se lavó con agua varias veces. Tras eliminar el disolvente, se obtuvo la resina epoxídica basada en 5,5'-Biseugenol. El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón (H^1) y de carbono (C^{13}) de los monómeros coincide con su estructura molecular esperada (Figura 1 y Figura 2).

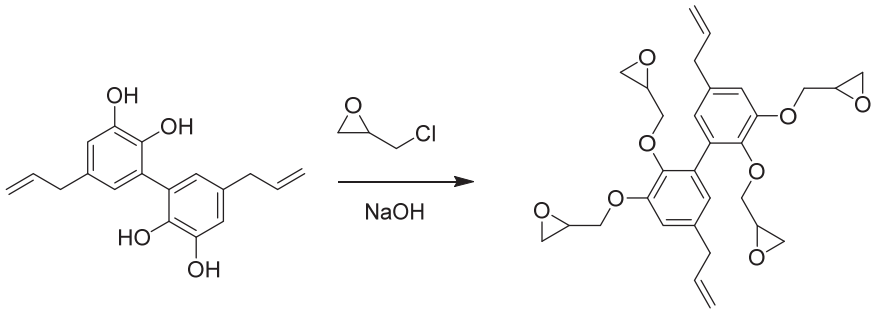
Ejemplo 2

La ruta sintética para la obtención de otra resina epoxídica basada en 5,5'-Biseugenol se muestra en el Esquema 2, y a continuación, se muestran procedimientos detallados.

Se añadió 5,5'-Biseugenol en Me_2S a la solución de $AlCl_3$ con agitación. Tras varias horas, se inactivó la mezcla de reacción en agua enfriada con hielo y ácido clorhídrico diluido, y después se extrajo con acetato de etilo. Se lavó la fracción extraída con salmuera a pH = 7 y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, y se evaporó y se secó adicionalmente al vacío durante la noche, proporcionando el compuesto objetivo, que

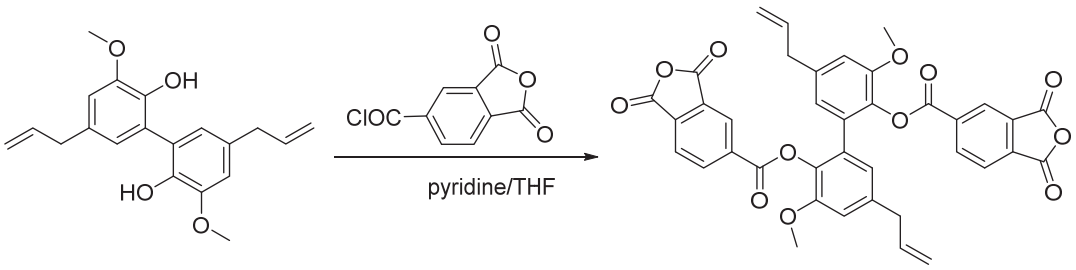
contiene cuatro grupos hidroxilo fenólicos que pueden reticular monómeros de resina epoxídica.

Ejemplo 3



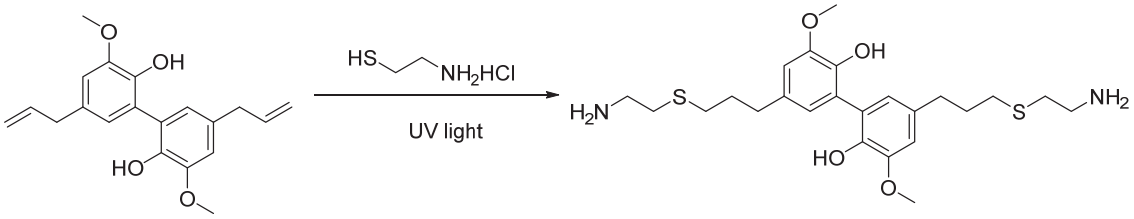
Se mezclaron el compuesto objetivo del Ejemplo 2, epiclorhidrina en exceso y catalizador, y se calentaron hasta un intervalo de temperaturas adecuado con agitación continua. Tras ello, se vertió la solución de NaOH y se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Se añadió agua al matraz con agitación para disolver las sales, luego se lavó con agua varias veces. Tras eliminar la cantidad sin reaccionar, se obtuvo el monómero de resina epoxídica diana.

Ejemplo 4



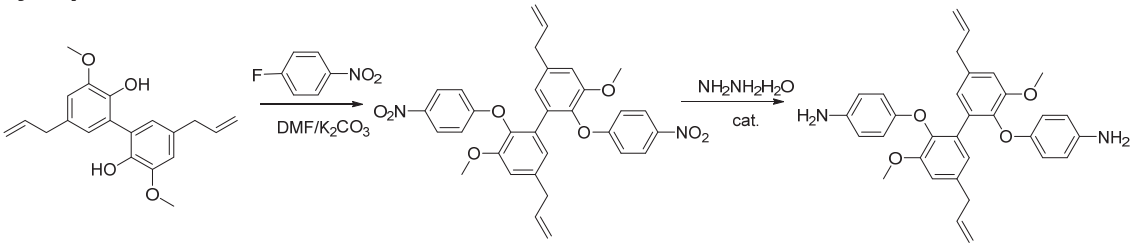
Al 5,5'-Biseugenol en THF y piridina enfriados en un baño de hielo, se añadió gota a gota anhídrido 4-cloroformilftálico con agitación. La reacción se llevó a cabo durante varias horas. Tras ello, se separó el sólido blanco producido por filtración y se lavó con THF. Se concentró el disolvente obtenido a presión reducida y se secó al vacío, proporcionando el producto en crudo. Tras la purificación, se obtuvo el agente de curado ácido de anhídrido resultante.

Ejemplo 5



Se disolvieron 5,5'-Biseugenol y anhídrido de clorhidrato de cisteamina en 1,4-dioxano/etanol a temperatura ambiente con agitación. La reacción se llevó a cabo en un intervalo de temperaturas adecuado bajo irradiación de lámpara UV durante 2 días. Tras ello, se retiró el disolvente a presión reducida, y se disolvió el producto en crudo en CH_2Cl_2 y se lavó con solución acuosa saturada de Na_2CO_3, tras la eliminación del disolvente, se obtuvo el agente de curado de diamino diana derivado de eugenol.

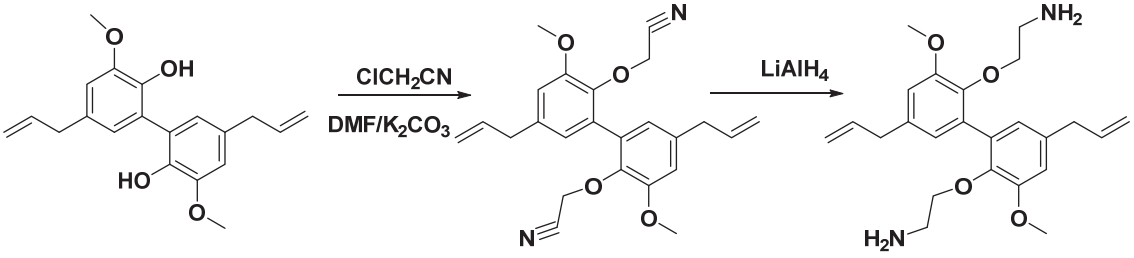
Ejemplo 6



Se disolvieron 5,5'-Biseugenol y 4-fluoronitrobenceno en DMF, y luego se añadió K_2CO_3 con agitación. La reacción se llevó a cabo a una temperatura adecuada durante la noche. Tras ello, se separó el sólido blanco por filtración y se obtuvo la fase orgánica. Se retiró el disolvente a presión reducida. Se lavó el producto en crudo obtenido con una gran cantidad de agua. Tras secar, se obtuvo un producto intermedio de nitrilo.

Se disolvió el producto intermedio de nitrilo en etanol con un catalizador y se calentó a reflujo. Tras ello, se añadió hidrato de hidrazina gota a gota. La reacción se llevó a cabo durante varias horas. A continuación, se separó por filtración el catalizador, se eliminó el disolvente y se secó adicionalmente, proporcionando un sólido que se purificó adicionalmente para producir un agente de curado de diamina aromática final para la resina epoxídica.

Ejemplo 7



Se disolvieron 5,5'-Biseugenol y 2-cloroetanonitrilo en DMF, y luego se añadió K_2CO_3 con agitación. La reacción se llevó a cabo a una temperatura adecuada durante la noche. Tras ello, se separó el sólido blanco producido por filtración y se recogió la fase orgánica. Se retiró el disolvente a presión reducida y se lavó el producto en crudo obtenido con una gran cantidad de agua. Tras secar, se obtuvo un producto intermedio de nitrilo.

Se disolvió el producto intermedio en THF seco y se añadió $LiAlH_4$ seco en porción con agitación. Se llevó a cabo una reducción de hidrogenación a temperatura ambiente durante varias horas. A continuación, se separó el sólido por filtración y se añadió agua. Se extrajo el producto en crudo con CH_2Cl_2 y se lavó con agua varias veces. Tras eliminar el disolvente, se obtiene el agente de curado de diamina alifática final.

Ejemplo 8

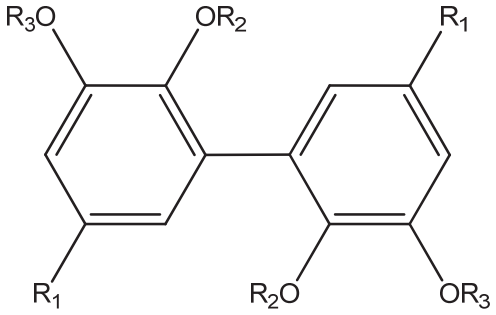
El siguiente ejemplo es ilustrativo del curado del sistema de resina epoxídica a base de eugenol.

El monómero de resina epoxídica preparado en el Ejemplo 1 se usa para preparar muestras de resina epoxídica curadas, y los procedimientos generales son los siguientes.

En primer lugar, se mezclan bien la resina epoxídica y diaminodifenilmetano de acuerdo con la proporción molar teórica de resina epoxídica con respecto a hidrógeno de amino, y luego se colocan en un molde de PTFE de acuerdo con un procedimiento de curado adecuado, proporcionando vidrio epoxídico duro. El análisis mecánico dinámico muestra que esta resina epoxídica tiene un módulo alto (2,5 GPa) y una transición vítrea de 87 ºC (Figura 3).

REIVINDICACIONES

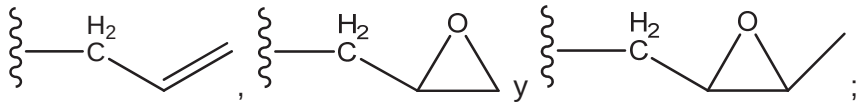
1. Un monómero de resina renovable de base biológica caracterizado por la siguiente fórmula general [I]:



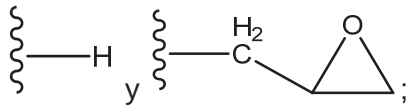
[I]

en la que:

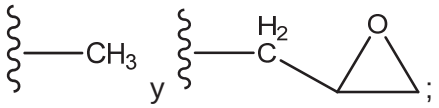
R_1 se selecciona de la lista que consiste en:



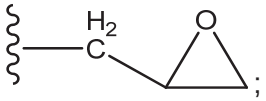
R_2 es:



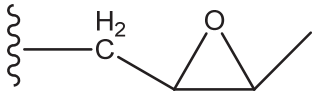
R_3 se selecciona de la lista que consiste en:



2. El monómero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R_1 es:

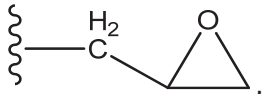


o

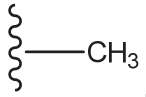


.

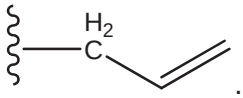
3. El monómero de acuerdo con la reivindicación 2, en el que R_1 es:



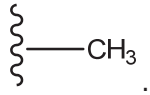
4. El monómero de acuerdo con la reivindicación 3, en el que R_3 es:



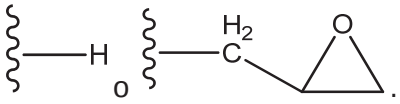
5. El monómero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R_1 es:



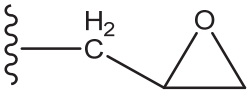
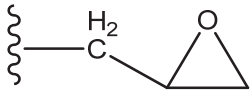
6. El monómero de acuerdo con la reivindicación 5, en el que R_3 es:



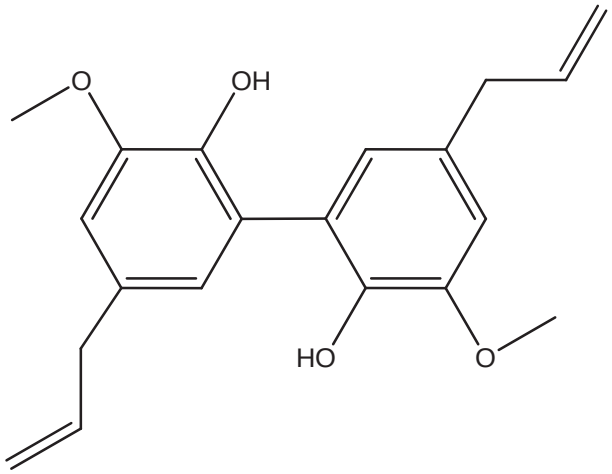
7. El monómero de acuerdo con la reivindicación 6, en el que R_2 se selecciona entre:



8. El monómero de acuerdo con la reivindicación 5, en el que:

R_2 es  y R_3 es  .

9. Un proceso de obtención del monómero de fórmula [VII]:



[VII]

caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

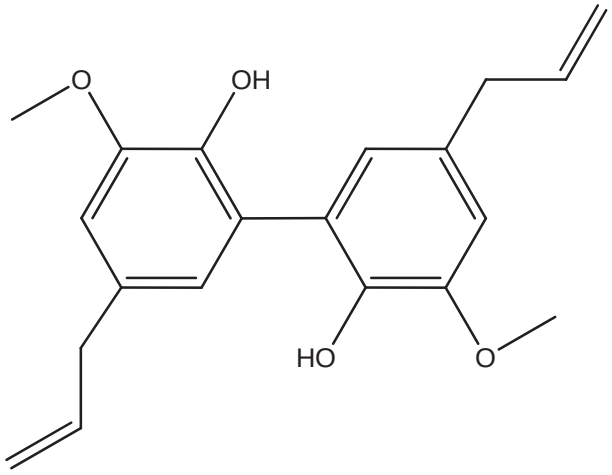
a) mezclar eugenol, acetona, agua, amoníaco acuoso entre sí a temperatura ambiente;

b) añadir hexacianoferrato de potasio gota a gota a la mezcla a temperatura ambiente con agitación;

c) añadir hidróxido de amonio acuoso al producto de reacción de la etapa (b) y agitar;

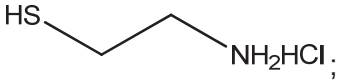
d) filtrar el precipitado obtenido en la etapa (c), lavar y secar en horno al vacío para producir el Compuesto 5,5'-Biseugenol de fórmula [VII].

10. Un proceso de obtención de agentes de curado, caracterizado por que comprende la reacción de monómero de acuerdo con la reivindicación 6 con la fórmula [VII]:



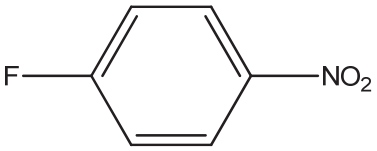
[VII]

con un reactivo seleccionado de la lista que consiste en:

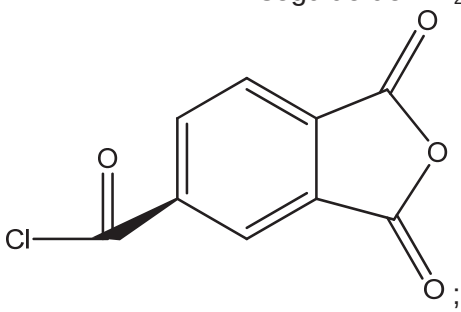


;

$AlCl_3$ y Me_2S;



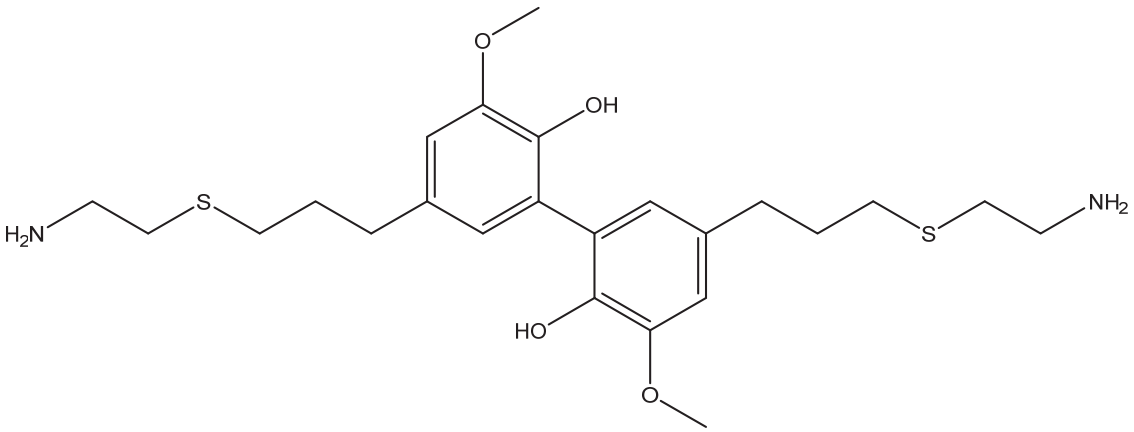
seguido de $NH_2NH_2H_2O$;



;

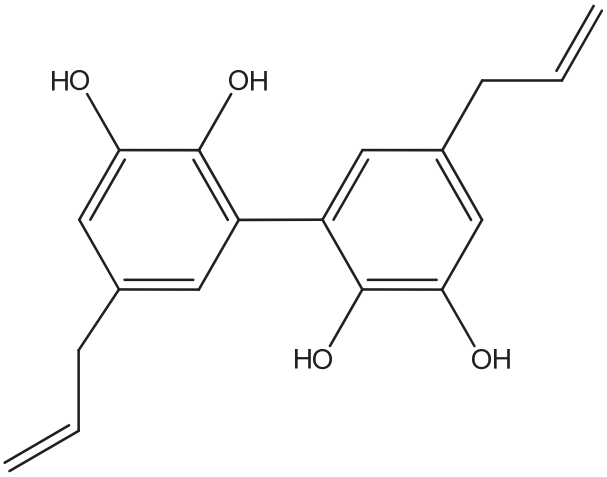
y $ClCH_2CN$ seguido de $LiALH_4$.

11. Un agente de curado de base biológica caracterizado por la fórmula [X], obtenido mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 10.



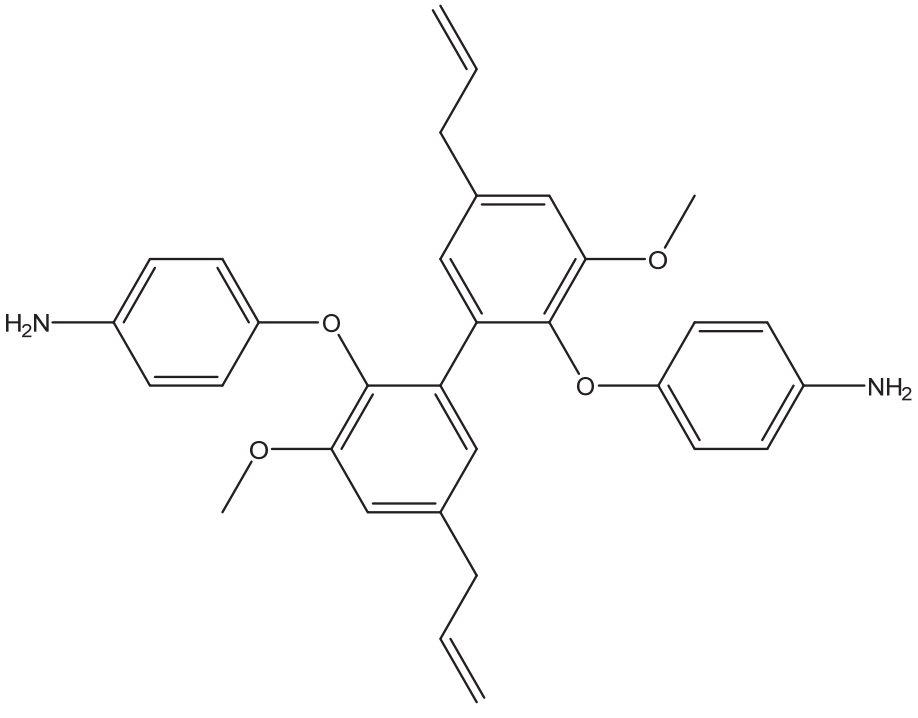
[X]

12. Un agente de curado de base biológica caracterizado por la fórmula [XI], obtenido mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 10.



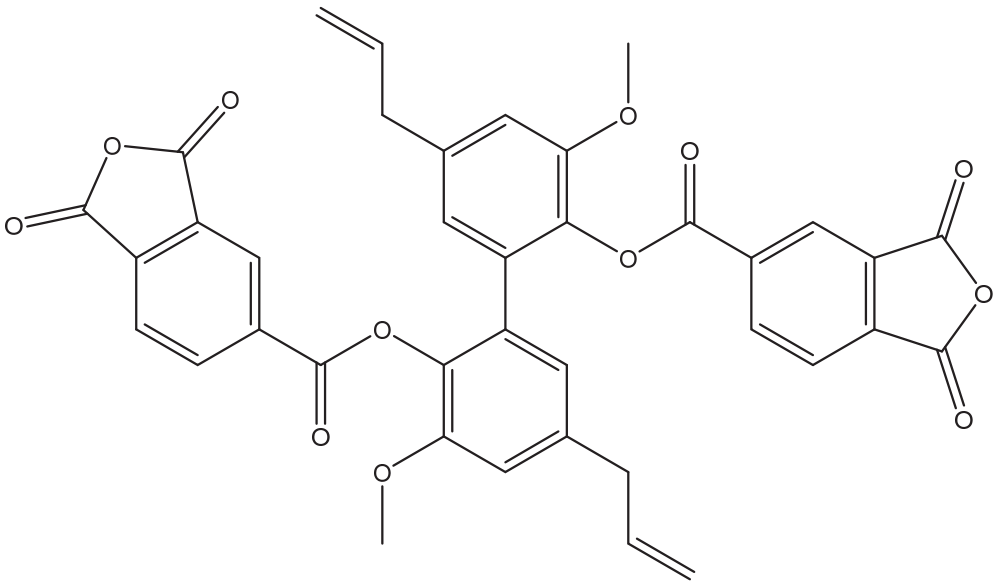
[XI]

13. Un agente de curado de base biológica caracterizado por la fórmula [XII], obtenido mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 10.



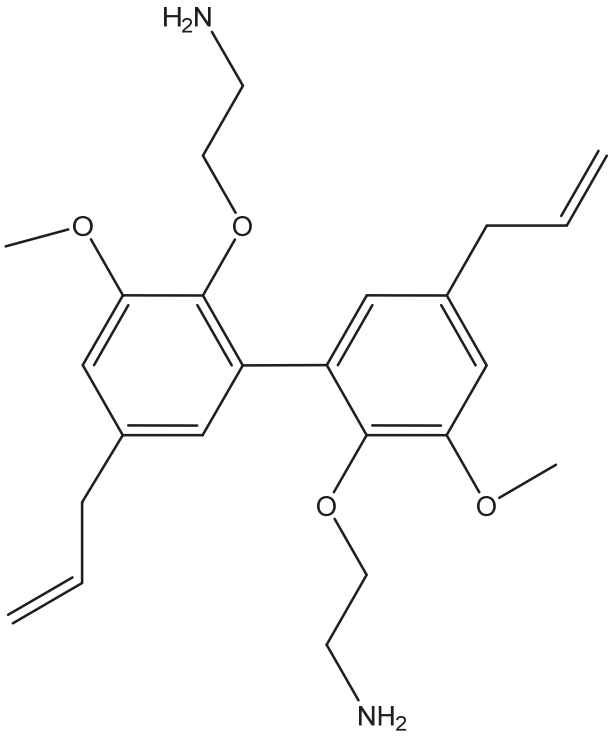
[XII]

14. Un agente de curado de base biológica caracterizado por la fórmula [XIII] y obtenido mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 10.



[XIII]

15. Un agente de curado de base biológica caracterizado por la fórmula [XIV], obtenido mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 10.



[XIV]

16. Uso de agentes de curado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a

15 para curar resina epoxídica, pudiéndose usar dicha resina epoxídica como material de recubrimiento, adhesivo, de encapsulamiento o de impregnación, o material dental.

17. Una resina renovable de base biológica que comprende un monómero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o un agente de curado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15.

18. Artículo curado que comprende la resina de base biológica de acuerdo con la reivindicación 17.

FIG. 1

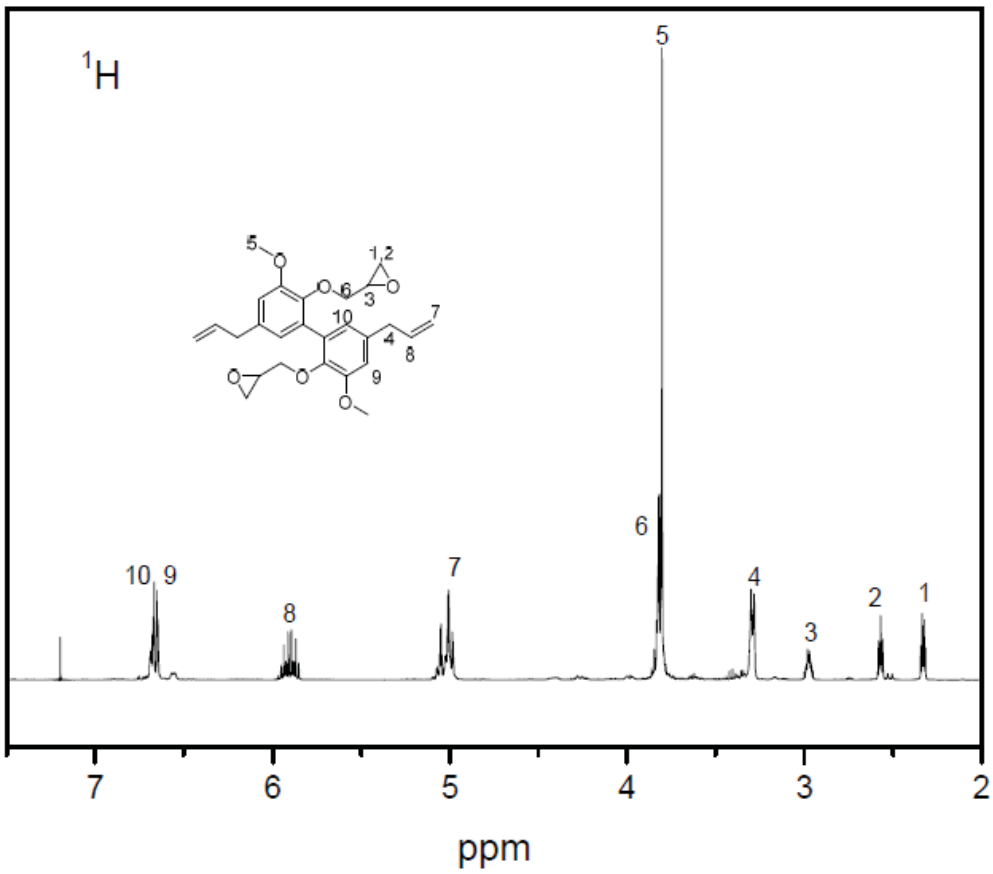


FIG. 2

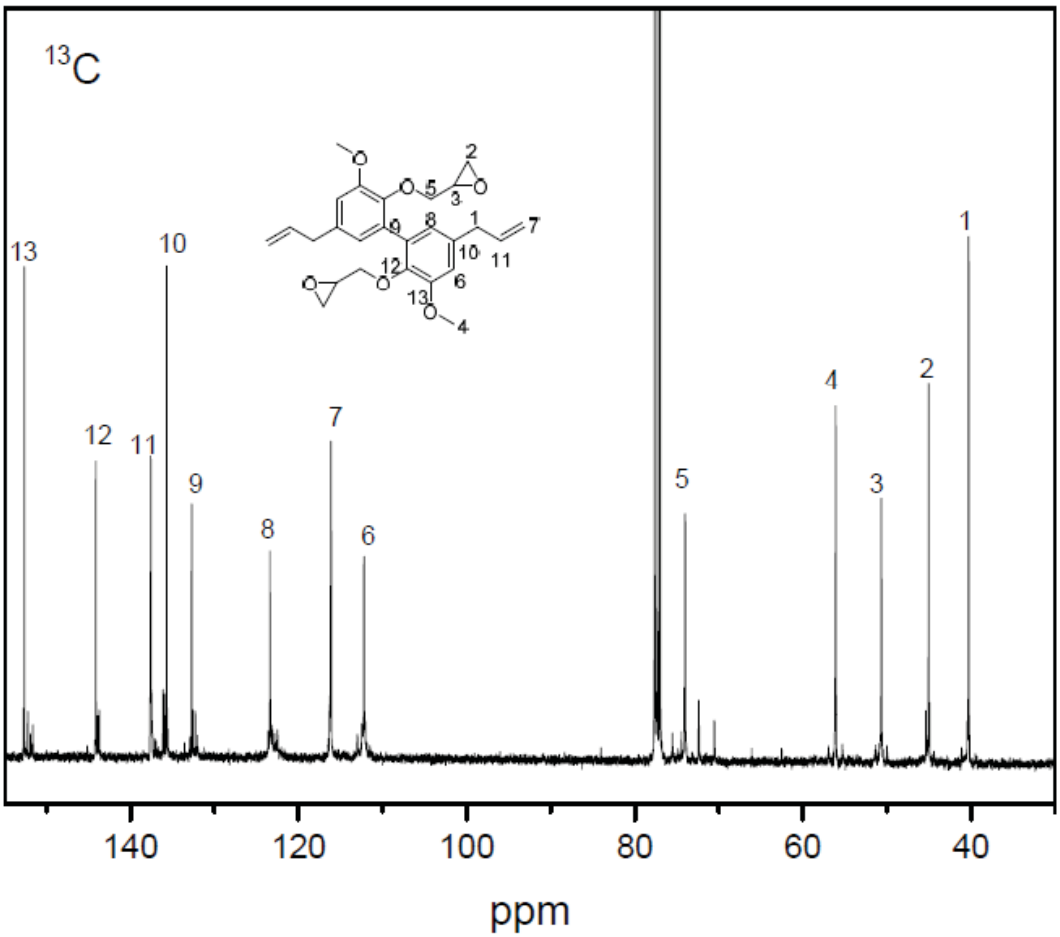
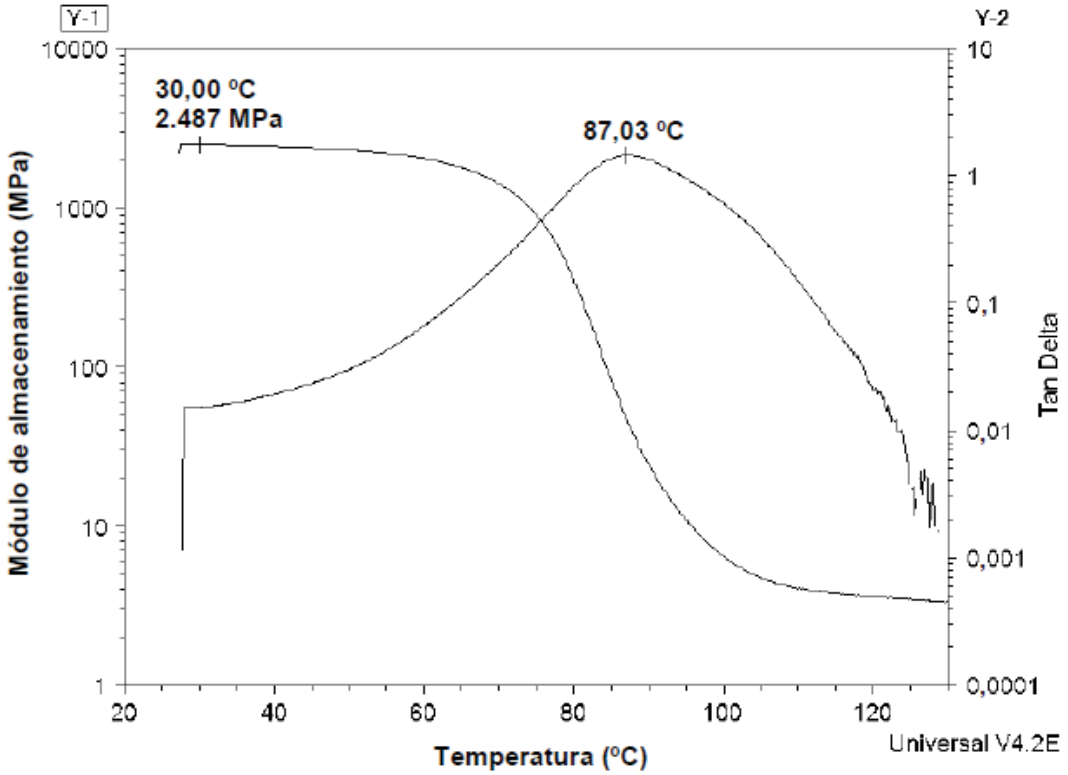


FIG. 3


Y-1
Y-2
10000
1000
100
10
1
10
1
0,1
0,01
0,001
0,0001
30,00 °C
2.487 MPa
87,03 °C
Módulo de almacenamiento (MPa)
Tan Delta
20
40
60
80
100
120
Temperatura (°C)
Universal V4.2E

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201730939

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 17.07.2017

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
X	SHIBATA MITSUHIRO et al. "Bio-based thermosetting bismaleimide resins using eugenol, bieugenol and eugenol novolac". Reactive and Functional Polymers, 2013, Vol. 73, Páginas 1086 - 1095, ISSN 1381-5148, <DOI: doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2013.05.002>. Ver resumen; apartado 2.2.; esquema 2.	1, 5-7, 9, 17, 18
X	MARQUES F.A. et al. "Oxidative Coupling of 4-Substituted 2-Methoxy Phenols Using Methyltributylammonium Permanganate in Dichloromethane". Tetrahedron Letters, 1998, Vol. 39, Páginas 943 - 946, ISSN 0040-4039, <DOI: doi: 10.1016/S0040-4039(97)10665-7>. Ver resumen; esquema 1.	1-4
X	DE FARIAS DIAS et al. "An improved high yield synthesis of dehydrodieugenol". Phytochemistry, 1988, Vol. 27, Páginas 3008 - 3009, ISSN 0031-9422, <DOI: doi: 10.1016/0031-9422(88)80715-5>. Ver resumen; experimental.	1, 5-7, 9
X	SRINIVAS JADA et al. "Design and synthesis of novel magnolol derivatives as potential antimicrobial and antiproliferative compounds". European Journal of Medicinal Chemistry, 2011, Vol. 51, Páginas 35 - 41, ISSN 0223-5234, <DOI: doi:10.1016/j.ejmech.2011.12.039>. Ver resumen; esquema 2; apartado 2.1.	1, 5, 10, 12, 16
A	KORSHAK V V et al. "Synthesis of epoxy polymers from bisphenols with bulky substituents". Polymer Science 1971, Vol. 13, Páginas 170 – 176. ISSN 0032-3950, <DOI: doi: 10.1016/0032-3950(71)90233-4>. Ver página 171, párrafos 3-5.	1-18

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	**Examinador**	**Página**
28.03.2018	N. Martín Laso	1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C39/15 (2006.01)
C07D303/23 (2006.01)
C07D307/60 (2006.01)
C07C211/55 (2006.01)
C07C321/16 (2006.01)
C08G59/06 (2006.01)

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

C07C, C07D, 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, TXT-DB, XPESP, NPL, BIOSIS, CAS.