



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 895**

51 Int. Cl.:  
**C08F 2/06** (2006.01)  
**C08F 2/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00914247 .2**  
86 Fecha de presentación : **24.03.2000**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1171475**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2002**

54 Título: **Composición de resinas termoendurecibles, que comprende micropartículas reticuladas reactivas con resistencia mecánica mejorada.**

30 Prioridad: **31.03.1999 FR 99 04041**  
**31.03.1999 FR 99 04042**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2008**

73 Titular/es: **CRAY VALLEY S.A.**  
**La Defense 2, 12 place de l'Iris**  
**92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es: **Pascault, Jean-Pierre;**  
**Valette, Ludovic;**  
**Barbeau, Philippe y**  
**Magny, Benoit**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 293 895 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## ES 2 293 895 T3

### DESCRIPCIÓN

Composición de resinas termoendurecibles, que comprende micropartículas reticuladas reactivas con resistencia mecánica mejorada.

La presente invención, se refiere a composiciones termoendurecibles que comprenden micropartículas poliméricas reticuladas (CPMs - [del inglés, crosslinked polymer microparticles]-), con una composición apropiada y funcionalidad para producir una interpretación mejorada de la matriz termoendurecida (termoestable) final, en términos de resistencia química, térmica y química. De una forma particular, en el caso de matrices termoendurecidas frágiles para operaciones de moldeo, la alta resistencia mecánica, puede reflejarse mediante una tenacidad representada por una resistencia mejorada al agrietamiento o una resistencia mejorada al impacto, con una resistencia al agrietamiento que puede multiplicarse por tres veces, en concordancia con la naturaleza y el nivel de estas micropartículas en estas composiciones, al mismo tiempo que se mantiene un alto módulo mecánico y una alta temperatura de transición vítrea  $T_g$ .

En el caso de recubrimientos termoendurecibles, la alta resistencia mecánica, corresponde a un buen compromiso dureza/flexibilidad, siendo la dureza apta para caracterizarse mediante la resistencia del recubrimiento a la penetración, de una forma particular, en concordancia con el procedimiento de entalladura y, la flexibilidad, mediante la capacidad del recubrimiento sobre el sustrato a ser deformado, sin agrietamiento o desprendimiento.

Estas composiciones termoendurecibles, las cuales pueden por ejemplo basarse en resinas de los tipos epoxi/amina, poliéster insaturado o éster vinílico, o en mezclas de resinas de poliéster insaturado/éster vinílico o en resinas híbridas de poliéster insaturado/poliuretano, tienen varias aplicaciones en los campos de los recubrimientos protectores, materiales compuestos del tipo "composites", y componentes moldeados, con una alta resistencia térmica, mecánica y química.

La mejora en la resistencia mecánica y, de una forma más particular, en la tenacidad (resistencia al agrietamiento o resistencia al impacto) de los materiales frágiles o quebradizos, permanece todavía como un problema a ser solucionado, de una forma particular, en el caso de los materiales termoendurecibles, en donde, entre otras restricciones, es necesario el hecho de que no se vean afectados ni su procesado ni sus prestaciones técnica se uso, tales como su dureza o módulo y su resistencia térmica o química, en particular, frente a los disolventes.

En concordancia con Polymer, 40, 1677 - 87, 1999, el cual describe el uso de termoplásticos amorfos, y en concordancia con Polymer Int., 30, 11 - 16, 1993, pueden utilizarse elastómeros líquidos en la matriz termoendurecible, a concentraciones, las cuales, según "Toughened Plastics I" - Advances in Chemistry Series, - Plásticos tenaces I - Series de avances en química -, Washington 233, 1993 y "Rubber Toughened Plastics", ACS - Advances in Chemistry Series, - Plásticos tenaces de caucho, ACS, Series de avances en química -, Washington 222 - 1989, ó "Rubber modified thermoset resins", ACS, - "Resinas termoendurecibles modificadas con caucho"-, Washington, 208, 1984, pueden variar dentro de unos porcentajes que van de un 2 a un 50%, en peso, con respecto a los componentes reactivos. En concordancia con Olabisi *et al.*, en "Polymer - Polymer Miscibility" -, Miscibilidad polímero - polímero -, Academic Press, NY, 1979, la dureza y las prestaciones técnicas térmicas, declinan, cuando el agente para mejorar la tenacidad mecánica, es soluble, en presencia de la matriz termoendurecible.

Entre los procedimientos conocidos, algunos, utilizan agentes miscibles en los componentes precursores termoendurecibles, los cuales pueden dar como resultado una separación de fase, durante la polimerización, tal y como se describe en Adv. Polymer Sci., 128, 95 - 156, 1997 ó Wiley Polymer Networks Group Review Series, 1 (16), 202 - 217, 1998, ó Polymer, 39 (11), 2269 - 2280, ó Polymer Engin. Sci., 26 (1), 54 - 62, 1986. En dependencia del nivel de agente para mejorar la tenacidad, la morfología, puede ser, bien ya de los dominios termoplásticos, o bien ya sea de los dominios elastoméricos, siendo, los elastómeros, del tipo CTBN (del inglés, Carboxy-terminated Butadiene Nitrile Rubber - [Caucho de butadieno y nitrilo con grupos terminales carboxilo]-) dispersados en la matriz termoendurecible, o vice-versa, es decir, los dominios termoendurecibles dispersados en la fase termoplástica o elastomérica, o una morfología bicontinua. De una forma general, la tenacidad o la flexibilidad, se mejoran únicamente a expensas de otros aspectos esenciales de las prestaciones técnicas, tales como la resistencia química o térmica y el módulo mecánico o la dureza, en dependencia de si se trata de un componente de moldeo o de un recubrimiento. Otra técnica para la mejora de la tenacidad, consiste en la incorporación de partículas termoplásticos preformadas, generalmente, del orden un micrómetro (en concordancia con Química, 44, 43 - 54, 1990), pero subsiste el mismo problema.

En concordancia con J. Applied Polymer Sci., 70, 2313 2322, 1998 ó Polym. Bull., 33, 67 - 74, 1994, pueden también utilizarse partículas de elastómero del tipo núcleo/envoltura. De una forma general, éstas no son reactivas con respecto a la matriz del tipo epoxi/amina, pero, pueden utilizarse partículas funcionales del tipo núcleo/envoltura, en concordancia con J. Appl. Sci. 69, 2069 - 78, 1998, ó J. Appl. Polym. Sci. 72, 849 - 858, 1999.

El problema esencial a ser resuelto, con respecto a las partículas del tipo núcleo/envoltura, es la producción de una mezcla homogénea con la composición termoendurecible (termoestable) huésped del tipo epoxi/amina (o poliéster insaturado). De una forma general, con un complicado procedimiento de mezclado, se necesitan mezcladores con un cizallamiento muy alto.

## ES 2 293 895 T3

El segundo problema que se presenta con las partículas del tipo núcleo/envoltura, es la alta viscosidad de la mezcla, lo cual restringe su facilidad de procesamiento y, de una forma más particular, restringe la humectabilidad de las cargas y refuerzos de las cargas correctas de un molde, para aplicaciones de materiales compuestos del tipo "composite", o limita su uso para la aplicación, en forma de recubrimientos protectores en forma de capa fina.

5

La presente invención, proporciona la solución a estos problemas, mediante el uso de micropartículas reticuladas, reactivas, con una estructura y funcionalidad que son apropiadas para el medio huésped, para mejorar la resistencia mecánica, al mismo tiempo que se mantienen unas altas resistencias térmica y química. Estas micropartículas, las cuales se basan esencialmente en monómeros acrílicos, opcionalmente, en presencia de otros monómeros acrílicos, tales como los monómeros vinilaromáticos, son generalmente por lo menos fácilmente dispersables y/o por lo menos parcialmente solubles o miscibles en la composición termoendurecible huésped, con una viscosidad resultante reducida.

10

Un primer aspecto, que es una finalidad de la presente invención, se refiere a una composición termoendurecible que comprende micropartículas reticuladas con un tamaño que se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van de 10 a 200 nm, siendo, estas micropartículas, por lo menos parcialmente solubles, miscibles y/o dispersables en la composición termoendurecible de partida, y que portan por lo menos un grupo funcional reactivo, el cual puede reaccionar con por lo menos un grupo funcional reactivo portado por lo menos por uno de los componentes reactivos de la composición termoendurecible, que se selecciona de entre las composiciones del tipo: epoxi/amina, epoxi/anhídrido, isocianato/amina, isocianato/alcohol, poliésteres insaturados, ésteres vinílicos, mezclas de poliéster insaturado y éster vinílico, resinas híbridas de poliéster insaturado/uretano, poliuretano-ureas, resinas reactivas de dicitropentadieno ó poliamidas reactivas.

15

20

De una forma más particular, la invención, se refiere a composiciones termoendurecibles que comprenden micropartículas que portan por lo menos un segundo grupo funcional reactivo, distinto del primero, que puede reaccionar con por lo menos otro grupo funcional del mismo tipo portado por otra micropartícula y/o por lo menos por un componente reactivo de la composición termoendurecible.

25

La invención, se refiere, también, al uso de las composiciones de la invención en recubrimientos y, de una forma más particular, en recubrimientos protectores, y de una forma más particular, todavía, en grupos protectores para componentes, artículos o dispositivos eléctricos o electrónicos, o para la fabricación de artículos moldeados o de artículos realizados a base de materiales compuestos del tipo "composite".

30

Otro aspecto que es una finalidad de la presente invención, se refiere a matrices termoendurecidas (termoestables), obtenidas a partir de composiciones termoendurecibles de la presente invención.

35

Un aspecto final que es una finalidad de la presente invención, se refiere a recubrimientos protectores o artículos moldeados o a artículos realizados a partir de materiales compuestos del tipo "composite", obtenidos a partir de las composiciones termoendurecibles de la presente invención.

40

Las composiciones termoendurecibles que comprenden micropartículas poliméricas reticuladas, tal y como se definen en la presente invención, pueden basarse en cualquier tipo de composición termoendurecible. La definición de termoendurecible, comprende cualquier sistema reactivo mono-componente, o de dos componentes, el cual puede reticular por vía de policondensación y/o polimerización, y/o mediante una vía más específica de polimerización, pasando de un estado de un líquido o una pasta ó sólido en polvo, con una estructura soluble y/o fusible, a un estado de un sólido con una estructura infusible e insoluble. Esta definición, comprende, entre otras, a cualquier composición que puede reticularse mediante por lo menos una reacción de policondensación o por lo menos una reacción de polimerización por radicales, acelerada, de una forma preferible, mediante un efecto térmico. El término "matriz o recubrimiento termoendurecida" (o termoestable), corresponde al producto obtenido a partir de la reticulación de por lo menos una composición termoendurecible tal y como se ha definido anteriormente, arriba.

50

Las composiciones termoendurecibles en concordancia con la presente invención, se seleccionan de entre los siguientes sistemas reactivos: epoxi/amina, epoxi/anhídrido, isocianato/amina, isocianato/alcohol, poliésteres insaturados, ésteres vinílicos, mezclas de poliéster insaturado y éster vinílico, resinas híbridas de poliéster insaturado/uretano, poliuretano-ureas, resinas reactivas de dicitropentadieno (DCPD) ó poliamidas reactivas. Cada tipo de sistema, puede requerir una catálisis o un sistema, el cual es específico para iniciar la polimerización, que se conoce bien, por parte de las personas expertas en el arte especializado de la técnica. Estos sistemas reactivos termoendurecibles, pueden comprender algunos tipos de componentes reactivos, los cuales pueden reaccionar el uno con el otro, bien ya sea directamente, mediante una reacción de condensación, después de mezclar los componentes, o después de mezcla y desbloqueo, mediante el calentamiento de un grupo funcional reactivo bloqueado, que se lleva a cabo mediante uno de los componentes (por ejemplo, isocianato bloqueado mediante fenol, reactivo mediante el calentamiento a una temperatura superior a 100°C), o mediante polimerización por radicales de grupos funcionales etilénicamente insaturados, mediante iniciación térmica sencilla, o en presencia de un sistema de iniciación por radicales, el cual puede comprender iniciadores térmicamente descomponibles, o iniciadores que se pueden descomponer bajo el efecto de radiación o mediante una reacción y o catálisis más específica. Puede hacerse mención, por ejemplo, a una reacción más específica de una insaturación etilénica, de la reacción de Michael, con una amina o un ácido o un tiol. La preparación de estos sistemas reactivos, como sistemas reactivos de un solo componente (mono-componente) o

65

## ES 2 293 895 T3

como sistemas reactivos de dos componentes (bi-componente), así como también su uso como composiciones termoendurecibles, son bien conocidos por parte de las personas expertas en el arte especializado de la técnica, tal y como se describen en "Introduction aux matériaux composites" - [Introducción a los materiales compuestos del tipo "composite"], trabajo éste publicado en CNRS, 1983, Volumen I. La presencia de un diluyente reactivo de bajo peso molecular, en estos sistemas, puede ser necesaria, por razones de procesado y/o de reactividad y/o de compatibilidad.

Las micropartículas reticuladas reactivas presentes en las composiciones termoendurecibles de la presente invención, tienen un tamaño de partícula correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que va desde 10 hasta 200 nm, y portan por lo menos un grupo funcional reactivo, el cual reacciona con por lo menos un componente reactivo de la composición termoendurecible, de tal forma que se establezca por lo menos un tipo de unión química entre una micropartícula y la resina termoestable. De una forma más preferible, estas micropartículas, portan por lo menos un segundo grupo funcional reactivo, distinto del primero, el cual puede reaccionar con por lo menos otro grupo funcional del mismo tipo, portado por otra micropartícula y/o por lo menos por otro componente reactivo de la composición termoendurecible. Así, de este modo, es posible tener, en las composiciones termoendurecibles huésped, dos tipos de reacciones de reticulación distintas y superimpuestas, con la posibilidad de la formación de dos redes superimpuestas simultáneamente, o en dos etapas separadas. En concordancia con un caso específico de la invención, las micropartículas, pueden portar por lo menos un grupo funcional que reacciona mediante una reacción de policondensación y por lo menos un segundo grupo funcional el cual es una insaturación  $\alpha,\beta$ -etilénica, la cual puede polimerizar mediante la ruta de radicales o que reacciona mediante una reacción más específica mencionada anteriormente, arriba. Debe también especificarse el hecho de que, las micropartículas tal y como se definen anteriormente, arriba, pueden encontrarse presentes en forma de una mezcla de micropartículas que tienen las características definidas anteriormente, arriba, las cuales pueden reaccionar las unas con las otras y con los componentes reactivos de la composición huésped, siendo las micropartículas mezcladas, capaces de ser diferentes en composición y/o con diferentes grupos funcionales reactivos.

Las microcápsulas utilizadas para la invención, son por lo menos parcialmente solubles o miscibles y/o dispersables en la composición de resina termoendurecible de partida. El término "soluble", debe ser aquí interpretado, como significando una solución coloidal microscópicamente homogénea y transparente.

Los procedimientos más comúnmente empleados para la preparación de micropartículas reticuladas son, en primer lugar, la polimerización en emulsión en un medio acuoso y, en segundo lugar, la polimerización en dispersión, en un medio no acuoso de composiciones que comprenden compuestos polimerizables que comprenden, *inter alia*, un compuesto polimerizable como agente reticulante. En ambos casos, el medio de polimerización, no es un disolvente del polímero formado, el cual precipita en forma de partículas de polímero. Es este segundo procedimiento, el cual es el procedimiento preferido para la preparación de las micropartículas reticuladas funcionalizadas de la presente invención.

Estas micropartículas, se preparan, de una forma preferible, mediante polimerización en dispersión, en un medio no acuoso, el cual no es un disolvente del polímero formado, partiendo de una composición que comprende compuestos polimerizables etilénicamente insaturados que comprenden:

- por lo menos un monómero A, que comprende una insaturación etilénica individual, la cual puede polimerizar mediante la ruta de radicales, confiriendo, en las partículas formadas en el citado medio no acuoso, una autoestabilización, durante y después de la polimerización, sin ninguna adición de polímero, que tenga un rol interpretativo de agente estabilizante, bien ya sea antes, o durante o después de la polimerización,

- por lo menos un compuesto B, que comprende por lo menos dos instauraciones etilénicas, las cuales pueden polimerizar mediante la ruta de radicales,

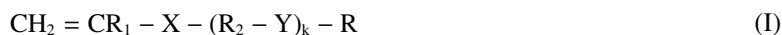
- por lo menos un compuesto C, distinto de A ó B, y que comprende por lo menos una insaturación etilénica, que puede polimerizar mediante la ruta de radicales y por lo menos un segundo grupo funcional reactivo f1, distinto de una insaturación etilénica,

- y opcionalmente, por lo menos un compuesto D, distinto de A, que comprende una insaturación etilénica individual, que puede polimerizar mediante la ruta de radicales.

Los monómeros A, los cuales pueden conferir una auto-estabilización, tal y como se ha definido anteriormente, arriba, en las partículas formadas, pueden seleccionarse a partir de monómeros que tienen únicamente una insaturación etilénica individual, la cual puede polimerizar mediante la ruta de radicales, con una masa molecular Mn de por lo menos 600 y, de una forma preferible, de menos de 400, que tiene una insaturación etilénica polimerizable seleccionada de entre (met)acrilatos, maleatos, o vinilos, la cual se porta mediante un grupo alifático, lineal o ramificado, o un grupo mono- ó policíclico alicíclico, el cual puede encontrarse sustituido, o no, siendo posible, para los monómeros, el portar por lo menos un grupo funcional reactivo f2, distinto de la insaturación etilénica polimerizable. De una forma general, el rol de estabilización del monómero A, se encuentra relacionado con la conveniencia del parámetro de solubilidad de este monómero, con respecto al del medio de polimerización y al del polímero formado. El término "(met)acrilato", debe interpretarse todo el tiempo, como "acrilato y/o metacrilato".

## ES 2 293 895 T3

Los monómeros A, tienen preferiblemente una estructura química correspondiente a la siguiente fórmula general (I):



siendo,

$\text{R}_1 = \text{H}$  ó  $\text{CH}_3$ ,

$\text{X} =$  éster  $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$  ó amida  $-(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{R}_3)-$ ,

$\text{Y} =$  éster  $-\text{O}(\text{O}=\text{C})-$ , amida  $-(\text{R}_3)\text{N}(\text{C}=\text{O})-$  ó uretano  $-\text{O}(\text{O}=\text{C})\text{NH}-$ ,

$\text{R}_2 =$  radical alquileo  $\text{C}_2-\text{C}_6$ , el cual puede encontrarse sustituido por grupos funcionales, tales como OH, como, por ejemplo, un radical resultante de la apertura del anillo de epoxi de un éter de glicidilo;

$\text{R}_3 =$  alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , ó H,

$k = 0$  ó  $1$ ,

$\text{R} =$  alquilo  $\text{C}_8-\text{C}_{22}$  lineal o ramificado o radical alqueno, o radical aralquilo sustituido en el anillo aromático, con un grupo  $\text{C}_8-\text{C}_{22}$  ó radical mono- ó policíclico  $\text{C}_6-\text{C}_{22}$ , sustituido o insustituido, el cual puede comprender un grupo funcional reactivo f2, seleccionado de entre: ácido ó anhídrido carboxílico, hidroxilo, epoxi, isocianato bloqueado o libre, o silano.

Los monómeros preferidos A de la fórmula (I), corresponden a R, elegidos de entre: isobornilo, laurilo, octadecilo, isodecilo, tridecilo, docosano, dicitropentadienilo, ciclohexilo ó un grupo alquilo  $\text{C}_8-\text{C}_{22}$  ó cicloalifático, que porte un ácido o anhídrido carboxílico, hidroxilo ó epoxi, isocianato bloqueado o libre, o grupo funcional reactivo f2 de silano. Puede hacerse mención, como ejemplos de monómeros A que portan un grupo f2 funcional de ácido carboxílico, de los derivados mono(met)acrilados de anhídrido succínico, sustituidos por un alquilo o alqueno  $\text{C}_6-\text{C}_{22}$ , de una forma preferible,  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$ , lineal o ramificado, obtenido mediante la reacción del anhídrido alquil- ó alqueno-sustituido, con un (met)acrilato de hidroxialquilo con un grupo hidroxialquilo  $\text{C}_2-\text{C}_6$  y, de una forma preferible,  $\text{C}_2$  ó  $\text{C}_3$ . Puede hacerse mención, como ejemplos de monómeros A que portan un grupo funcional hidroxilo f2, de derivados mono(met)acrilados del ácido hidroxiesteárico obtenido mediante la reacción de ácido hidroxiesteárico con metacrilato de glicidilo o (met)acrilato Cardura E10. Puede introducirse un grupo funcional epoxi f2, por ejemplo, con (met)acrilato de dicitropentadieno que comprende epóxido, ó (met)acrilatos que comprenden un epoxi cicloalifático, tal y como se da a conocer en la publicación de patente internacional WO 98/28 286, ó un (met)acrilato de ácido graso insaturado que comprende epóxido. Puede introducirse un grupo funcional f2, con un mono(met)acrilato derivado de la reacción entre un diisocianato  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$ , cicloalifático o alifático, y un (met)acrilato de hidroxialquilo con un alquilo  $\text{C}_2-\text{C}_6$ .

El nivel molar de los monómeros A, en las micropartículas finales obtenidas, puede variar dentro de unos márgenes que van de un 5% a un 99%, en primer lugar, dependiendo de la naturaleza del monómero A y, en segundo lugar, dependiendo del rol interpretativo ejecutado, bien ya sea como monómero de estabilización simple para una composición variable basada en los componentes A, B, C, y opcionalmente D, o como ambos, monómero de estabilización y componente base predominante de las micropartículas pretendidas como objetivo. Por consiguiente, el porcentaje molar, se limitará únicamente mediante las prestaciones técnicas deseadas de las partículas a ser obtenidas. Generalmente, el efecto autoestabilizante, es suficiente, dentro de unos márgenes comprendidos entre unos porcentajes que van del 5 al 80% molar, y en concordancia con el monómero A elegido. Mediante la definición de su rol técnico interpretativo, los monómeros A, tienen la característica específica de unirse, de una forma preferible, a la capa exterior de las micropartículas y, de una forma más específica, a la superficie de éstas últimas. Este punto, es importante, de una forma particular, en el caso en donde, el monómero A, porta un grupo funcional reactivo f2, tal y como se ha definido anteriormente, arriba. Esto es debido, en este caso, al hecho de que, la característica específica del monómero A, permite a éste unirse al grupo funcional reactivo f2, de una forma específica, a la superficie de la micropartícula, mejorando así, de este modo, de una forma incluso más significativa, su accesibilidad y la totalidad de su reactividad con respecto a los mismos grupos funcionales, contribuida por los compuestos C que portan grupos funcionales f1, grupos funcionales f1 éstos que se encuentran distribuidos, de una forma aleatoria, a través de la totalidad del volumen de la micropartícula, con una accesibilidad de los grupos funcionales, que es relativamente más difícil en el núcleo de la micropartícula, que en la superficie. Si se utiliza más de un monómero A que porta grupos funcionales f2, los varios grupos funcionales f2, no deben reaccionar, ni el uno con el otro, ni con los grupos funcionales f1 de los compuestos C, durante la polimerización.

Los compuestos B, portan por lo menos dos insaturaciones etilénicas y actúan como un agente de reticulación, para las micropartículas formadas. B, es un componente esencial de la composición de los compuestos polimerizables. Éstos son, esencialmente, monómeros etilénicamente multifuncionales y/o oligómeros con una funcionalidad de por lo menos 2, con respecto a insaturaciones, los cuales pueden polimerizarse mediante la vía o ruta de radicales. En el caso de monómeros, la funcionalidad, tal y como se ha definido anteriormente, arriba, puede variar, de una forma preferible, de 2 a 6. Puede hacerse mención, como ejemplos de tales tipos de monómeros, de: etilenglicol, propilenglicol,

## ES 2 293 895 T3

butanodiol, 2-metilpropanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, di(met)-acrilatos de zinc y/o cadmio o divinilbencenos sustituidos o insustituidos, tri(met)acrilatos de glicerol ó trimetilolpropano y/o derivados alcoxilados, tri- ó tetra(met)acrilatos de pentaeritritol y penta- ó tetra(met)acrilatos de dipentaeritritol. Los oligómeros multifuncionales, tienen una funcionalidad que puede corresponder a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 2 a 50 y, de una forma preferible, de 2 a 20, y una masa molecular Mn de menos de 2500, de una forma preferible, de menos de 1500. La funcionalidad y la Mn, se fijan en concordancia con la densidad de reticulación deseada. Cuanto menor es el valor de Mn y cuanto mayor es la funcionalidad, mayor es la densidad de reticulación de las micropartículas. Puede hacerse mención, como ejemplos de tales tipos de oligómeros, de los ésteres (met)acrílicos de oligómeros de polioles basados en poliéteres, que comprenden unidades éter, elegidas de entre oxietileno y/o oxipropileno y/o oxitetrametileno, y basados en poliésteres saturados, o basados en poliuretanos o poliésteres insaturados, u oligómeros (met)acrilados, los cuales pueden ser obtenidos, por ejemplo, o bien ya sea mediante (met)acrilación de copolímeros (met)acrílicos basados en metacrilato de glicidilo mediante ácido (met)acrílico, o bien ya sea mediante (met)acrilación de copolímeros (met)acrílicos basados en ácido (met)acrílico, mediante metacrilato de glicidilo.

El nivel molar del compuesto B, puede variar dentro de unos porcentajes que van de un 0,02% a un 30% y, de una forma preferible, dentro de unos porcentajes situados entre un 0,5% y un 15%. La limitación de este nivel, es importante, debido al hecho de que, por encima de este valor límite, la probabilidad de un enlace químico entre las micropartículas, se convierte en alto, teniendo, como consecuencia, un significativo riesgo de desestabilización, aglomeración y sedimentación de las micropartículas.

Los compuestos D, son monómeros distintos que los monómeros A, tal y como se han definido anteriormente, arriba y/o oligómeros que comprenden una insaturación etilénica individual, la cual puede polimerizar mediante la vía o ruta de radicales, y son componentes para ajustar la composición de base, en concordancia con las propiedades pretendidas como objetivo, para las micropartículas, la cuales pueden variar y ajustarse en concordancia con cada aplicación específica. Éstos se seleccionan, de una forma preferible, entre monómeros (met)acrílicos, tales como los (met)acrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo, tert.-butilo, 2-etilhexilo ó de 2-(2-etoxietoxi)etilo, ó monómeros vinilaromáticos, tales como estireno o viniltoluenos, o ésteres vinílicos, tales como el acetato de vinilo, u oligómeros (met)acrilados con una Mn de menos de 2500 y, de una forma más particular, de menos de 1500, tales como los (met)acrilatos de oligómeros monohidroxilados. Los (met)acrilatos de oligómeros preferidos, son los (met)acrilatos de monoalcoholes polialcoxilados, que comprenden unidades alcoxi, elegidas de entre oxietileno y/o oxipropileno y/o oxitetrametileno, o (met)acrilatos derivados de monoalcoholes basados en policaprolactona, o en poliésteres o en poliuretanos. La presencia de estos compuestos, es opcional, en concordancia con la estructura y las prestaciones técnicas que se deseen para las micropartículas a ser obtenidas. Los monómeros u oligómeros de este tipo, pueden ajustar las prestaciones técnicas de índole mecánico, de las micropartículas, en términos de dureza o flexibilidad del núcleo de las partículas, en concordancia con las correspondientes temperaturas de transición vítrea Tg. Así, por ejemplo, el uso de un monómero que proporciona un polímero con una Tg reducida, tal como el acrilato de butilo, hace posible el poder obtener, en concordancia con las proporciones ajustadas, micropartículas con una naturaleza predominantemente blanda o flexible, con una Tg relativamente baja. Este tipo de estructura, es particularmente ventajoso en cuanto al hecho de convertir en flexible, una matriz dura, o en cuanto al hecho de buscar un mayor compromiso dureza/flexibilidad, para las aplicaciones en composiciones o recubrimientos de moldeo, de una forma particular, las termoendurecibles, las cuales representan una finalidad objeto de la presente invención. Su nivel molar, puede variar dentro de unos márgenes correspondientes a unos porcentajes que van de un 0 a un 80%, en concordancia con la estructura deseada de la micropartícula final.

Los compuestos C, son monómeros distintos de A y/u oligómeros distintos de B ó D, que portan por lo menos una insaturación etilénica, la cual puede polimerizar por ruta de radicales, y por lo menos un segundo grupo funcional reactivo f1, distinto de una insaturación etilénica. Estos monómeros y oligómeros funcionalizados, portan grupos funcionales reactivos f1, seleccionados de entre: ácido o anhídrido carboxílico, hidroxilo, epoxi, isocianato libre o bloqueado, silano, amina y oxazolina. Sin limitación alguna, pueden mencionarse los siguientes ejemplos de posibles compuestos C:

- en el caso en donde, el grupo funcional f1, es un ácido carboxílico: ácido (met)acrílico, maléico, fumárico, ó itacónico,

- en el caso en donde, f1, es un grupo anhídrido funcional: anhídrido maléico ó itacónico,

- en el caso en donde, f1, es un hidroxilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo con un hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, tal como hidroxietilo, hidroxipropilo ó hidroxibutilo, ó mono(met)acrilatos de policaprolactona ó de dioles, tales como: poliéter-dioles que comprenden unidades éter elegidas de entre oxietileno y/ó oxipropileno y/ó oxitetrametileno, poliésterdioles ó poliuretandioles, con una MN de menos de 2500 y, de una forma preferible, de menos de 1500,

- en el caso en donde, f1, es un grupo funcional epoxi: metacrilato de glicidilo ó un metacrilato de glicidilo alcoxilado, tal y como se da a conocer en la publicación de patente internacional WO 98/28 287,

- en el caso en donde, el grupo funcional f1, es un isocianato: (met)acrilato de isocianatoetilo ó el mono(met)acrilato de un isocianato de uretano derivado de la condensación de un (met)acrilato de hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con un diisocianato aromático, tal como diisocianatotolueno (TDI),

## ES 2 293 895 T3

- en el caso en donde, f1, es un grupo funcional silano, éste último, puede utilizarse en la forma de trialquil- ó trialcoxisilano, portado por un monómero (met)acrílico o derivado oligómero,

5 - en el caso en donde, f1, es una grupo funcional amina, metacrilato de tert.-butilaminoetilo ó metacrilato de dimetilaminoetilo,

- en el caso en donde, f1, es un grupo funcional oxacilina: (met)acrilatos de oxacilina y, de una forma más particular, 2-(5-metacriloilpentil)-1,3-oxazolina.

10 De una forma general, los grupos funcionales f1 portados por lo menos por un compuesto C, pueden ser diferentes, pero éstos no deben reaccionar los unos con los otros, ó con posibles grupos funcionales f2, portados por monómeros A, durante la polimerización.

15 La elección del compuesto C, o su grupo funcional reactivo y su nivel molar, dependerá esencialmente del sistema reactivo de aplicación y de la composición y funcionalidad de éste último. El nivel molar, puede así, variar, de este modo, en un porcentaje de hasta un 80%, para micropartículas altamente reactivas.

20 Resulta obvio, para una persona experta en el arte especializado de técnica, el hecho de que, estos grupos funcionales, no deben interactuar con el medio de polimerización, con objeto de preservar estos grupos funcionales reactivos. Un medio para preservar los grupos funcionales f1 capaces de interactuar con el medio de polimerización, es el bloqueo del grupo funcional f1, mediante un agente de bloqueo, con un posible desbloqueo de f1, después de la polimerización, en el mismo contexto que una modificación química de los grupos funcionales f1, después de la etapa de polimerización. Tal tipo de bloqueo preventivo y subsiguiente desbloqueo, es bien conocido por parte de las personas expertas en el arte especializado de la técnica.

25 Los grupos funcionales f1 portados inicialmente por el compuesto C y/o los grupos funcionales f2 portados opcionalmente por el monómero A, pueden modificarse, después de la polimerización, a los respectivos grupos funcionales f3 y f4, mediante reacción química en una o más etapas, con los reactivos apropiados. Así, por ejemplo, la introducción de un grupo funcional (met)acrilato f4, puede realizarse, o bien ya sea a partir de un grupo funcional epoxi f1, mediante la reacción con ácido (met)acrílico, o bien ya sea a partir de un grupo funcional de ácido carboxílico f1, mediante la reacción con un (met)acrilato de hidroxietilo. Las últimas reacciones, pueden también utilizarse para introducir, de una forma específica, en la superficie de la micropartícula, grupos funcionales (met)acrílicos f3, a partir de grupos funcionales precursores de f2, tal y como se ha descrito anteriormente, arriba, para los grupos funcionales precursores de f2.

35 Las micropartículas de la presente invención, pueden también obtenerse, sin limitación alguna del procedimiento utilizado, mediante la polimerización de una composición que comprende compuestos polimerizables etilénicamente insaturados, compuestos por:

40 - un primer componente A', el cual representa un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van del 50 al 99% molar, de la citada composición, que comprende compuestos polimerizables y que se encuentra compuesto por (met)acrilato de isobornilo y/o norbornilo y/o ciclohexilo y/o laurilo y/o tridecilo y/u octadecilo y/o Cardura E10, opcionalmente, en combinación con (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>,

45 - un segundo componente B', compuesto por lo menos por un monómero u oligómero que comprende por lo menos dos insaturaciones etilénicas que pueden polimerizar mediante la ruta o vía de radicales,

50 - un tercer componente C', compuesto por lo menos por un monómero u oligómero que comprende, adicionalmente a una insaturación etilénica que puede copolimerizar mediante la ruta o vía de radicales, por lo menos por un segundo grupo funcional reactivo f1', distinto de una insaturación etilénica,

55 con la posibilidad de una modificación química por lo menos parcial, de los grupos funcionales de partida f1', a los grupos funcionales finales f2', con la condición de que, los grupos funcionales f1' seleccionados, no reaccionen los unos con los otros, durante la polimerización, y con la condición de que, la suma de los tres componentes copolimerizables A' + B' + C', sea igual a un 100% molar. De una forma más preferible, estas micropartículas, portan grupos funcionales f1', contribuidos por el tercer componente C', seleccionados de entre: epoxi, hidroxilo, carboxilo, anhídrido carboxílico, isocianato, silano, amina u oxazolina y, en caso apropiado, grupos funcionales f1', por lo menos parcialmente modificados a f2', seleccionados de entre: (met)acrilatos, vinilos, maleatos, maleimidas, itaconatos, ésteres de alil-alcoholes, insaturaciones a base de dicitlopentadieno, ésteres o amidas de ácidos grasos insaturados C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, sales de ácidos carboxílicos, o sales de amonio cuaternario. Estas micropartículas, se obtienen, de una forma preferible, mediante la polimerización de la composición de los compuestos polimerizables A', B' y C', en dispersión en un medio no acuoso, el cual no es un disolvente del polímero, y en ausencia de cualquier polímero de estabilización añadido en el inicio de la polimerización, o durante la polimerización, o después de ésta, en concordancia con el procedimiento descrito anteriormente, arriba. El componente B', puede estar compuesto a base de compuestos tal y como se ha descrito para el compuesto B y, del mismo modo, el componente C', puede estar compuesto a base de compuestos tal y como se ha descrito anteriormente, arriba, para el compuesto C.

## ES 2 293 895 T3

5 Ambas, la composición y la funcionalidad de las micropartículas utilizadas en las composiciones termoendurecibles de la presente invención, pueden ajustarse en concordancia con la composición termoendurecible huésped de partida. Así, por ejemplo, la composición y la funcionalidad, se ajustan con objeto de tener una buena compatibilidad y/o por lo menos, una dispersión homogénea de las micropartículas reactivas, en la composición huésped de  
10 partida. Adicionalmente, además, por lo menos una porción de los grupos funcionales reactivos portados por estas micropartículas, son idénticos y/o reaccionan con aquéllos portados por los componentes reactivos termoendurecibles. De una forma más particular, la estructura de las micropartículas, se ajusta al efecto deseado en términos de compromiso dureza/flexibilidad. En el caso de las composiciones precursoras para las matrices termoendurecidas (termoestables) con una alta dureza o módulo y/o Tg, y con una insuficiente flexibilidad, a ser mejorada, bien ya sea  
15 en términos de coeficiente  $K_{Ic}$  y/o de resistencia al impacto, la micropartículas preferidas, tendrán unas temperaturas de transición vítrea Tg, de una forma general, de menos de 60°C y, de una forma preferible, con una Tg de menos de 30°C y, de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre -50 y 20°C.

20 De una forma general, el nivel de las micropartículas reactivas, depende de la mejora deseada, en la matriz termoendurecida huésped a ser reforzada y/o a ser convertida en flexible, y los grupos funcionales reactivos portados. Este nivel, puede ser el correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes situados entre un 0,5 y 50%, en peso, de la matriz orgánica termoendurecida, en su totalidad (de los componentes orgánicos reactivos termoendurecibles + las micropartículas) y, de una forma preferible, de un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van de un 2 a un 35%, y todavía de una forma más preferible, dentro de unos márgenes que van de un 5 a un 25%, en peso, de la matriz termoendurecida orgánica en su totalidad.

25 Un caso específico de las matrices termoendurecidas que requieren una mejora en el compromiso dureza/flexibilidad, es el caso de las matrices termoendurecidas (termoestables) del tipo epoxi/amina. En este contexto específico, las composiciones termoendurecibles del tipo epoxi/amina proporcionadas por la presente invención, comprenden:

30 a) por lo menos un compuesto que comprende epoxi, que tiene una funcionalidad, con respecto a los grupos epoxi, de por lo menos dos, con una estructura aromática y/o (ciclo)alifática,

35 b) por lo menos un compuesto de amina, con una funcionalidad amina de por lo menos dos, con una estructura aromática y/o (ciclo)alifática,

40 c) en caso apropiado, un compuesto epóxido monofuncional, que porta un segundo grupo funcional distinto, el cual puede polimerizar mediante la ruta de radicales.

45 Estas composiciones, comprenden, adicionalmente a los componentes a), b) y, en caso apropiado, c), anteriormente mencionados, arriba:

50 d) un 0,5 - 50%, en peso, con respecto a a) + b) + c) + d), de micropartículas reticuladas reactivas.

55 Las micropartículas reticuladas preferidas para las composiciones basadas en epoxi/amina, portan por lo menos un grupo funcional epoxi ó ácido carboxílico ó anhídrido. Estas micropartículas, pueden obtenerse mediante polimerización, partiendo de una composición que comprende:

60 i) un 10 - 50% molar, de (met)acrilato de laurilo y/o tridecilo y/o octadecilo y/o docosilo y/o isobornilo y o Cardura E10,

65 ii) un 10 - 70% molar, de (met)acrilato de butilo ó tert.-butilo ó 2-etilhexilo y 2-(2-etoxietoxi)etilo,

70 iii) un 5 -30% molar de:

75 - metacrilato de glicidilo y/o por lo menos un (met)acrilato que porta por lo menos un grupo funcional epoxi, derivado de dicitopentadienilo ó de vinilnorborneno ó de ciclohexeno y/o de (met)acrilatos de éter de glicidilo alcoxilado, para un grupo funcional epoxi,

80 - ácido (met)acrílico y/o ácido maléico/ó ácido maléico ó fumárico ó itacónico y/o anhídrido maléico, para un grupo funcional de ácido o de anhídrido carboxílico,

85 iv) un 2 - 10% molar de di(met)acrilato de hexanodiol y/o de neopentilglicol y/o de trimetilolpropano,

90 con las proporciones de los componentes seleccionados de tal forma que, la suma de los porcentajes de i) + ii) + iii) + iv), sea igual a 100, y

95 con la posibilidad adicional, durante la segunda etapa, de modificar, por lo menos parcialmente, los grupos funcionales reactivos descritos anteriormente, arriba, a un segundo grupo funcional reactivo en concordancia con:

- los grupos funcionales epoxi: mediante la reacción con ácido (met)acrílico,

## ES 2 293 895 T3

- los grupos funcionales ácido (carboxilo) y/anhídrido: mediante la reacción con metacrilato de glicidilo ó vinil- ó alil-alcohol ó un (met)acrilato de hidroxialquilo.

La modificación parcial de estas micropartículas, puede así, de este modo, tener como resultado unas composiciones termoendurecibles del tipo epoxi/amina, que comprende micropartículas tal y como se describen anteriormente, arriba, con por los menos dos grupos funcionales reactivos distintos, tales como:

- epoxi, en presencia de: (met)acrilato),

- ácido y/o anhídrido carboxílico, en presencia de: (met)acrilato de alilo ó vinilo.

Las composiciones de epoxi/amina, tal y como se describen anteriormente, arriba, que comprenden micropartículas reticuladas reactivas, las cuales portan por lo menos una grupo funcional de insaturación etilénica que puede polimerizar mediante la ruta de radicales y por lo menos otro grupo funcional que reacciona preferiblemente con los grupos funcionales epoxi de los componentes reactivos termoendurecibles, son los que se prefieren de una forma particular. Las composiciones del tipo epoxi/amina que comprenden micropartículas reticuladas reactivas con grupos funcionales carboxilo o anhídrido, como grupos funcionales, en presencia de grupos funcionales (met)acrilato y/o alilo y/o vinilo, son los que se prefieren de una forma más específica.

Con objeto de preparar estas composiciones epoxi/amina, los compuestos que comprenden epoxi, con una funcionalidad de por lo menos dos, con respecto a epoxi, se seleccionan de entre monómeros que comprenden epóxidos, pero también, de resinas que comprenden epóxidos, compuestas por oligómeros/polímeros, con un Mw correspondiente a un valor que va hasta 20000. Como ejemplos de compuestos que comprenden epóxidos, con una estructura aromática, puede hacerse mención de los derivados de diglicidil-éter de bisfenol A (BADGE - [del inglés bisphenol A diglycidyl ether]-) y del diglicidil-éter de bisfenol F (BFDGE - [del inglés bisphenol F diglycidyl ether]-), los cuales pueden ser alcoxilados, de una forma preferible, propoxilados y/o etoxilados, con un número de unidades alcoxi comprendido dentro de unos márgenes situados entre 1 y 10, ó derivados alifáticos, tales como diglicidil-éter de butanodiol ó de propilenglicol.

Los compuestos cicloalifáticos que contienen epóxidos, incluyen a los monómeros multifuncionales que comprenden epóxidos, basados en derivados de ciclohexeno que comprenden epóxidos, tal y como se da a conocer en la publicación de patente internacional WO 98/45 349, y/o oligómeros y/o polímeros obtenidos a partir de (met)acrilatos que comprenden epóxidos, tal y como se da a conocer en las publicaciones de patente internacional WO 98/28 286 ó WO 98/28 287.

En cuanto a lo referente a los compuestos multifuncionales que comprenden epóxidos, éstos se encuentran preferiblemente presentes como diluyentes reactivos, los cuales regulan la viscosidad y, de una forma más preferible, en presencia de oligómeros y/o polímeros que comprenden epóxidos. Éstos portan un segundo grupo funcional, el cual reacciona mediante polimerización por radicales, tal como un metacrilato. Los ejemplos preferidos, son GLYMA ó (met)acrilatos que comprenden epóxidos, basados en dicitlopentadieno que comprende epóxidos ó en ciclopentadieno que comprende epóxidos, o en vinilnorborneno que comprende epóxidos. En un caso más específico, las micropartículas preferidas de la composición termoendurecible, puede portar por lo menos los mismos grupos funcionales reactivos que este epóxido multifuncional.

Puede hacerse mención, entre los componentes de aminas de las composiciones del tipo epoxi/amina, con una funcionalidad de por lo menos dos, como ejemplos, de los siguientes: isoforondiamina, N-(amino)piperazina, diciano-diamida, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, dietiltoluendiamina, m-metilxilendiamina, (poli)propilendiamina ó (poli)propilentriamina, ó Jeffamines<sup>®</sup>, ó trietilentetraamina.

En el caso de composiciones termoendurecibles basadas en poliésteres insaturados, o en poliésteres insaturados modificados por poliisocianatos, o en ésteres vinílicos ó en su mezclas, las micropartículas, pueden portar, como grupos funcionales reactivos, los siguientes:

- hidrógeno-maleato sólo y/o (met)acrilato, con grupos funcionales hidroxilo residuales opcionales, de una forma particular, en el caso de poliésteres modificados por poliisocianatos, mediante la modificación opcionalmente parcial, de grupos funcionales hidroxilo de partida, respectivamente, mediante anhídrido maléico y/o ácido (met)acrílico,

- anhídrido y ácido carboxílico, sólo y/o (met)acrilato, mediante la modificación opcionalmente parcial, de grupos funcionales anhídrido o ácido, de partida, mediante un (met)acrilato hidroxilado ó metacrilato de glicidilo.

En concordancia con otro caso específico de la invención, la composición termoendurecible, se basa en poliésteres insaturados y/o en poliésteres insaturados, modificados mediante poliisocianatos y/o ésteres vinílicos. En este caso, ésta puede comprender:

- por lo menos un poliéster insaturado y/o por lo menos un poliéster insaturado, modificado mediante un poliisocianato y/o por lo menos un éster vinílico,

## ES 2 293 895 T3

- por lo menos un comonomero copolimerizable, que porta por lo menos una insaturación  $\alpha,\beta$ -etilénica, elegida entre monómeros vinilaromáticos y/o (met)acrílicos y/o de alilo,

5 - opcionalmente, por lo menos un segundo monómero, que porta por lo menos dos grupos funcionales reactivos, pudiendo, uno de ellos, reaccionar por la ruta de radicales y, el otro, mediante una reacción de condensación,

- un 0,5 - 50%, en peso, y de una forma preferible, de un 5 a un 20%, en peso, de micropartículas reticuladas reactivas, las cuales pueden obtenerse mediante polimerización, partiendo de:

10 - un 10 - 40% molar de (met)acrilato de Cardura 10,

- un 10 - 75% molar de (met)acrilato de butilo y/o de tert.-butilo y/o de 2-etilhexilo y/o de 2-(2-etoxietoxi)etilo y de estireno, con un factor de relación molar de estireno, con respecto a monómeros (met)acrílicos, que puede variar dentro de unos márgenes que van de 0 a 0,2,

15 - un 5 - 40% molar de (met)acrilato de hidroxietilo o de anhídrido maléico ó de ácido (met)acrílico o de metacrilato de glicidilo,

20 - un 2 - 10% molar de (met)acrilato de hexanodiol y/o de propilenglicol y/o de neopentilglicol y/o de trimetilolpropano,

siendo, la suma de los porcentajes molares de estos constituyentes, igual a 100.

25 Estas composiciones, comprenden también un sistema de iniciación por radicales, el cual, una persona experta en el arte especializado de la técnica, sabe como ajustar, en concordancia con las condiciones de aplicación.

Los grupos funcionales reactivos de partida, de estas micropartículas, se modifican, por lo menos parcialmente:

30 - los grupos funcionales hidroxilo de partida, a maleatos de hidrógeno, mediante la reacción con anhídrido maléico y/o a (met)acrilatos, mediante la reacción con ácido (met)acrílico,

- los grupos funcionales epoxi de partida, a (met)acrilatos, mediante la reacción con ácido (met)acrílico,

35 - los grupos funcionales ácido carboxílico de partida, a (met)acrilatos, mediante la reacción con (met)acrilato de glicidilo,

- los grupos funcionales anhídrido de partida, a (met)acrilatos y ácidos residuales, mediante la reacción con (met)acrilato de hidroxietilo o de hidroxipropilo,

40 Los poliésteres insaturados que pueden utilizarse para las composiciones anteriormente mencionadas, arriba, pueden seleccionarse de entre los poliésteres insaturados obtenidos mediante policondensación:

45 - de un anhídrido ó diácido insaturado, tal como el anhídrido maléico y sus derivados de condensación con dicitlopentadieno (DCPD), ácido maléico y/o ácido fumárico, opcionalmente, en presencia de por lo menos un anhídrido o diácido insaturado, tal como el anhídrido o el diácido o-, iso-, ó tereftálico ó tetrabromotereftálico ó adípico, con

- un polioliol, tal como el etilengliol, propilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, dipropilenglicol, 2-metilpropanodiol, butanodiol, bisfenol hidrogenado y sus derivados, trimetilolpropano o trimetilpentanodiol,

50 con una funcionalidad hidroxilo y/o carboxilo, y los correspondientes índices  $I_{OH}$  de 50 a 250 e índices  $I_{CO_2H}$  de 50 a 250, opcionalmente modificados mediante DCPD ó mediante un poliisocianato aromático con una funcionalidad de por lo menos dos, tal como el metilen-di(fenil-isocianato), o un poliisocianato cicloalifático, con una funcionalidad de por lo menos dos, tal como el isoforon-diisocianato. La composición de poliéster insaturado que puede utilizarse, puede también ser una composición del tipo que comprende por lo menos un poliéster insaturado, tal y como se da a conocer en la patente europea EP 930 327. La composición que comprende poliésteres insaturados modificados o no modificados, puede comprender un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van de un 20 a un 50%, de una forma preferible, un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van de un 35 a un 40%, de por lo menos un comonomero, como diluyente reactivo, el cual puede seleccionarse de entre: estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-, m-, ó p-viniltolueno, divinilbencenos, ftalato de dialilo, o un monómero acrílico multifuncional. En el caso de poliésteres insaturados que portan grupos funcionales carboxilo, o de poliésteres modificados mediante un poliisocianato, el comonomero, puede comprender uno de los monómeros (met)acrílicos que comprenden epóxidos, derivados de la epoxidación de un (met)acrilato de alilo alcoxilado, cuya epoxidación, se da a conocer en la publicación de patente internacional WO 98/28 287, ó de (met)acrilato de dicitlopentadieno ó vinilnorborno. El sistema de iniciación de reticulación por radicales, puede basarse en un peróxido, tal como peróxido de metiletilcetona, ó peróxido de benzoílo, 65 bajo unas condiciones que son conocidas por parte de una persona experta en el arte especializado de la técnica.

En el caso de composiciones basadas en resinas de ésteres vinílicos, o que comprenden resinas de ésteres vinílicos, éstas últimas, pueden ser resinas conocidas por parte de las personas expertas en el arte especializado de la técnica,

## ES 2 293 895 T3

tales como los (met)acrilatos de glicidil-éter de bisfenol A, y de sus derivados alcoxilados o de resinas de novolacas que comprenden epóxidos. Los mismos comonomeros, pueden utilizarse como diluyentes reactivos como para los poliésteres insaturados. La presencia de grupos funcionales hidroxilo residuales (resultantes de la apertura del epoxi) o grupos funcionales epoxi los cuales se encuentran parcialmente esterificados, puede hacer posible una doble reacción de reticulación, con micropartículas reticuladas reactivas que portan insaturaciones polimerizables, tales como maleato y/o (met)acrilato, y un segundo grupo funcional, tal como anhídrido, carboxilo ó isocianato.

Las composiciones termoendurecibles tal y como se definen mediante la presente invención, se utilizan como composiciones de recubrimiento y/o de moldeo, puesto que éstas se utilizan o pueden utilizarse como una base para la preparación de composiciones de recubrimiento y/o de moldeo y de materiales compuestos del tipo "composite", mediante la posible adición de otros aditivos y adyuvantes o refuerzos, tales como los catalizadores o iniciadores de reticulación, pigmentos, cargas inorgánicas, aditivos reológicos o refuerzos orgánicos o inorgánicos, tales como las fibras orgánicas o las fibras o perlas de vidrio, los cuales son bien conocidos y utilizados por parte de aquellas personas expertas en el arte especializado de la técnica, para tales tipos de aplicaciones. Una ventaja adicional de la presencia de las micropartículas, tal y como se definen en las composiciones de la presente invención, es la posibilidad de un mejor control de la reología de estas composiciones, incluso a mayores niveles de aditivos o cargas dispersados, tales como pigmentos, cargas inorgánicas o refuerzos.

Así, de este modo, las composiciones termoendurecibles de la presente invención, pueden utilizarse para la preparación de recubrimientos para protección mecánica y/o térmica y/o química y, de una forma más particular, para la protección de artículos o dispositivos eléctricos o artículos electrónicos que requieran ambos, una alta resistencia mecánica y una alta estabilidad térmica y química.

Los ejemplos que se facilitan a continuación, pueden ilustrar la presente invención, sin limitación alguna, en cuanto a la elección de los parámetros descritos.

### Ejemplo 1

#### CPMs de funcionalidad epoxi

Composición molar de los compuestos polimerizables:

Acrilato de octadecilo: 30% molar

Acrilato de butilo: 52% molar

Metacrilato de glicidilo: 13% molar

Diacrilato de hexanodiol: 5% molar.

Las micropartículas de polímero reticulado (CPMs - [del inglés, crosslinked polymer microparticles]-), se sintetizan mediante un proceso de polimerización por radicales del tipo discontinuo (por lotes), en dispersión no acuosa, en concordancia con las siguientes condiciones:

Se procede a introducir 94 g de n-heptano y 94 g de 2-propanol, en un reactor de 500 ml de capacidad, equipado con un condensador de reflujo y un agitador mecánico, bajo un ligero flujo de nitrógeno. La temperatura, se conduce a un valor de 70°C. Se procede a cargar la siguiente mezcla de monómeros (polimerizables) en el reactor:

Acrilato de octadecilo: 31,4 g

Acrilato de butilo: 21,5 g

Metacrilato de glicidilo: 6,0 g

Diacrilato de hexanodiol: 3,7 g.

La temperatura, se estabiliza a un nivel de 70°C y se procede a introducir 0,52 g de azobisisobutironitrilo (AIBN), al interior de un reactor, a saber, 10 mmol/l, con respecto a los monómeros. La dispersión, es de baja viscosidad, durante la duración de la síntesis. Después de haber reaccionado durante un transcurso de tiempo de 5 horas, la conversión de los monómeros, es mayor de un porcentaje del 95%, según el control de los monómeros, mediante cromatografía de exclusión de tamaño (SEC - [del inglés, size exclusion chromatography]-) y mediante medición del nivel de sólidos en la solución. Se procede a aislar las CPMs, mediante destilación de los disolventes de la síntesis. El condensador de reflujo, se reemplaza por una columna de destilación y, la temperatura de la dispersión, se incrementa gradualmente hasta un nivel de 105°C. Se procede, a continuación, a secar las CPMs, bajo la acción de vacío (20 mbar), para eliminar cualquier traza de disolvente residual. Las CPMs secadas, tienen una apariencia de una cera pegajosa, a la temperatura ambiente. El radio de giro, medido mediante dispersión de luz láser de ángulo múltiple (referencia Dawn Wyatt Technology, a un valor de  $\lambda$  0 632,8 nm), en THF, es del orden de 20 a 40 nm.

## ES 2 293 895 T3

### Ejemplo 2

#### *CPMs de doble funcionalidad: epoxi y acrilato*

5 Estas CPMs, se sintetizan mediante acrilación parcial de las CPMs del ejemplo 1. Los grupos epóxido de las CPMs del ejemplo 1, se modifican mediante la reacción con ácido acrílico (AA) a una temperatura de 100°C, en presencia de un 0,8%, en peso, de diisopropilsalicilato de cromo (III) (CrDIPS), utilizado como catalizador, y un 0,3%, en peso, de hidroquinona, con objeto de evitar cualquier polimerización por radicales de los grupos funcionales acrílicos introducidos. La modificación química, se lleva a cabo en solución al 50%, en peso, en tolueno, en un reactor de 250  
10 ml, equipado con un condensador de reflujo, a un reducido flujo de nitrógeno.

El ácido acrílico, se añade gradualmente, de tal forma que se obtenga un factor de relación molar [epoxi]/[ácido], de un valor de 1,83. Al final de la reacción, se obtienen las CPMs, con una doble funcionalidad, [epoxi] =  $0,44 \times 10^{-3}$  mol.g<sup>-1</sup> y [C=C] (acrilato) =  $0,25 \times 10^{-3}$  mol.g<sup>-1</sup>. El disolvente, se evapora bajo la acción de vacío (20 mbar), a la  
15 temperatura ambiente.

### Ejemplo 3

#### *Funcionalidad de CPMs de ácido (carboxílico)*

La preparación, se realizó en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, partiendo de la siguiente composición de compuestos polimerizables:

25 Acrilato de octadecilo: 32,5 g (30% molar)

Acrilato de butilo: 22,3 g (52% molar)

30 Ácido acrílico: 4,1 g (13% molar)

Diacrilato de hexanodiol: 3,8 g (5% molar).

Apariencia de las CPMs finales obtenidas: cera pegajosa a la temperatura ambiente.

### 35 Ejemplo 4

#### *Funcionalidad de CPMs de ácido (carboxílico)*

40 La preparación, se realizó en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, partiendo de la siguiente composición de compuestos polimerizables:

Acrilato de laurilo: 26,6 g (30% molar)

45 Acrilato de isobornilo: 7,6 g (10% molar)

Acrilato de butilo: 19 g (40% molar)

50 Ácido acrílico: 5,2 g (15% molar)

Diacrilato de hexanodiol: 4,2 g (5% molar).

Apariencia: líquido viscoso a la temperatura ambiente, completamente amorfo.

### 55 Ejemplo 5

#### *CPMs con doble funcionalidad; ácido (carboxílico) y metacrilato*

60 La preparación, se lleva a cabo mediante metacrilación parcial de los grupos funcionales ácido (carboxílico) de las CPMs del ejemplo 4, con metacrilato de glicidilo (GLYMA), en concordancia con un procedimiento similar al del ejemplo 2: reacción en solución, a un 50% en tolueno, a una temperatura de 100°C, bajo flujo de nitrógeno, en presencia de CrDIPS, tal y como se describe en el ejemplo 2. La cantidad de GLYMA, se ajusta para un factor de relación molar inicial [epoxi]/[ácido], de un valor de 1,62. Al final, las CPMs, portan la doble funcionalidad, ácido  
65 [COOH] =  $0,34 \times 10^{-3}$  mol.g<sup>-1</sup> y metacrilato [C=C] =  $0,55 \times 10^{-3}$  mol.g<sup>-1</sup>.

## ES 2 293 895 T3

### Ejemplo 6

#### *CPMs con funcionalidad ácido (carboxílico)*

5 La preparación, se realizó en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, partiendo de la siguiente composición de compuestos polimerizables:

10 Acrilato de Cardura E10 (siendo, Cardura E10, un éter de glicidilo, alifático, ramificado, comercializado en el mercado por parte de la firma Shell): 23,4 g (20% molar)

10 Acrilato de butilo: 27,5 g (55% molar)

Ácido acrílico: 7,3 g (20% molar)

15 Diacrilato de hexanodiol: 4,4 g (5% molar).

Apariencia: líquido completamente amorfo a la temperatura ambiente.

### 20 Ejemplo 7

#### *CPMs con doble funcionalidad: ácido (carboxílico) y metacrilato*

25 La preparación, se realizó de la misma forma que en el ejemplo 5, mediante metacrilación parcial de los grupos funcionales ácido (carboxílico), realizada mediante las CPMs del ejemplo 6, con metacrilato de glicidilo. El GLYMA, se introduce, de tal forma que, el factor de relación [epoxi]/[ácido] = 0,33.

### 30 Ejemplo 8

#### *Monofuncionalidad de CPMs*

35 La preparación, se realizó en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, partiendo de la siguiente composición:

35 Acrilato de octadecilo: 30,4 g (30% molar)

Acrilato de butilo: 20,8 g (65% molar)

40 Diacrilato de hexanodiol: 3,5 g (5% molar).

Apariencia de las CPMs finales: cera pegajosa a la temperatura ambiente.

### 45 Ejemplo 9

#### *CPMs hidroxiladas*

50 La preparación, se realizó en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, partiendo de la siguiente composición:

Acrilato de Cordura E10: 22,6 g (20% molar)

55 Acrilato de butilo: 26,52 g (55% molar)

Acrilato de 2-hidroxietilo: 8,35 g (20% molar)

Diacrilato de hexanodiol: 4,2 g (5% molar).

60 Apariencia de las CPMs secadas: líquido viscoso y transparente a la temperatura ambiente.

### Ejemplo 10

#### *CPMs del ejemplo 9, modificadas con anhídrido maléico (MA)*

La reacción para modificar las CPMs del ejemplo 3, con MA (anhídrido maléico, - [MA, del inglés, maleic anhydride]-), se lleva a cabo en un reactor de 250 ml de capacidad, equipado con un condensador de reflujo, bajo

## ES 2 293 895 T3

un ligero flujo de nitrógeno, a un 75% en tolueno, a una temperatura de 100°C, y durante un transcurso de tiempo de 6 horas, en presencia de un 0,5%, en peso, de acetato sódico, como catalizador, y de un 0,1%, en peso, de hidroquinona (HQ), con objeto de evitar cualquier polimerización por radicales de los maleatos. La cantidad de MA, se ajusta, con objeto de tener un factor de relación molar OH/MA de un valor de 1. Se obtienen, al final de la reacción, CPMs de doble funcionalidad: maleato/ácido (carboxilo), con la misma concentración, igual a  $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ . Se procede a eliminar el disolvente, mediante evaporación, bajo la acción de vacío, a un valor de 20 mbar, a la temperatura ambiente.

### 10 Ejemplo 11

*Composición de moldeo, termoendurecible, epoxi/amina (referencia comparativa)*

Se procede a mezclar 149,6 g de diglicidiléter de bisfenol A (BADGE, - [del inglés, bisphenol A diglycidyl ether]-,  $n = 0,15$ , bajo el D.E.R. 340, referencia de la firma Dow Chemical), con 150,3 g de 4,4'-metilenbis(3-cloro-2,6-dietilamina) (MCDEA, bajo la referencia de Lonzacure, de la firma Lonza), a una temperatura de 135°C, durante un transcurso de tiempo de 3 minutos. La mezcla, se vierte en un molde de metal ( $34 \times 34 \text{ cm}^2$ ), se cubre con un tejido tratado con Teflón, y se emplaza en un horno, a una temperatura de 135°C. La reacción de policondensación, se continúa durante un transcurso de tiempo de 14 horas, seguido de un post-curado de un transcurso de tiempo de 4 horas, a una temperatura de 190°C. Después de volver a la temperatura ambiente, la placa, con un espesor de 6 mm, se retira del molde, y se analiza. El material, se caracteriza por un parámetro  $K_{1c}$  de  $0,6 \text{ MPa.m}^{0,5}$ , medido en una flexión de plegado de tres puntos, en concordancia con la norma Standard ISO 13586, a una temperatura de transición mecánica, dinámica,  $T_{\alpha}$ , a 1 Hz, de 183°C (asociada con la transición vítrea), medida mediante espectroscopia mecánica dinámica, en un dispositivo modelo RDA II de la firma Rheometrics Scientific, con una  $T_{\alpha}$  correspondiente a la temperatura de la tangente  $\delta$  máxima.

### Ejemplo 12

30 *Composición de moldeo + CPMs en concordancia con los ejemplos 1, 2 y 8 (en concordancia con la invención)*

Los CPMs, se añaden a un 14,3%, en peso, con respecto al peso total de la composición:

42,9 de CPMs

128,2 g de BADGE

128,8 g de MCDEA

40 Se procede, en primer lugar, a mezclar la totalidad de CPMs y BADGE, a una temperatura de 135°C y, a continuación, se añade amina, y tiene lugar la polimerización, en concordancia con las condiciones especificadas en el ejemplo 11. Los resultados obtenidos, se presentan en la tabla comparativa que se facilita abajo, a continuación.

*Tabla comparativa de los resultados*

45

50

55

60

65

	BADGE/MCDEA	CPMs no reactivas	CPMs de epoxi	CPMs de epoxi
	según el	del ejemplo 8	del ejemplo 1	y acrilato
	ejemplo 11	(comparativo)	(véase el ej. 12)	del ejemplo 2
	(comparativo)		según la	(véase ej. 12
			Invención	según la
				Invención
	$K_{1c}$ (MPa.m <sup>0,5</sup> )	0,60	0,67	0,79
	$T_{\alpha}$ (°C)	183	165	167
				183

## ES 2 293 895 T3

Estos resultados, demuestran el hecho de que se obtienen unos resultados significativamente mejores, con las CPMs que portan un grupo funcional (epoxi), el cual reacciona con la composición termoendurecible y, de una forma preferible, por lo menos dos grupos funcionales distintos, uno de los cuales (epoxi), reacciona con la composición termoendurecible y, el otro de los cuales, (acrilato), puede polimerizar mediante la ruta de radicales (ruta térmica).

### Ejemplo 13

Composición de moldeo BADGE/MCDEA, con un nivel variable de CPMs del ejemplo 5: doble ácido + grupo funcional metacrilato

Se parte de las mismas condiciones de preparación que las descritas para el ejemplo 10, excepto con las CPMs del ejemplo 5, a un nivel que puede variar entre un 0 y un 22,1%, en peso.

### Resultados

CPMs, según	0	3,4	6,9	14,3	22,1
Ejemplo 5 (% en masa)					
$K_{1c}$ (MPa.m <sup>0,5</sup> )	0,60	1,08	0,96	1,71	1,77
$T_{\alpha}$ (°C)	183	176	173	170	164
$G'_r$ (MPa) *	11,2	7,1	6,7	6,3	5,6

\* $G'_r$ , es el módulo de cizallamiento al almacenaje, en el platillo elástico, medido en torsión, mediante espectroscopia dinámica, a 1 Hz, en un RDA II.

Estos resultados, demuestran una mejora de aproximadamente un 300°C, en  $K_{1c}$ , de la matriz termoendurecida, para niveles de CPMs a partir de un 14,3%, en peso. Los resultados de  $K_{1c}$ , obtenidos de la misma matriz, se comparan, en la figura 1, como función del nivel de aditivo, y por otro lado, con las CPMs de la presente invención, y por otro lado, con una poliéterimina (PEI), citándose, los resultados de PEI, por parte de A. Bonnet, en su tesis de Lyons INSA de 1999. La comparación, muestra el hecho de que, adicionalmente a las desventajas de los aditivos termoplásticos ya mencionadas, sería necesario un valor correspondiente a un nivel de por lo menos dos veces del aditivo termoplástico (PEI), con objeto de lograr unas prestaciones técnicas  $K_{1c}$  equivalentes. Esto es debido al hecho de que, las prestaciones técnicas obtenidas para un 30% en peso de PEI, se alcanzan, ya, con menos de un 15%, en peso, de las CPMs del ejemplo 5.

### Ejemplo 14

Composición de moldeo, basada en ésteres vinílicos (referencia comparativa)

Se procede a mezclar 195 g de dimetacrilato de diglicidiléter de bisfenol A (comercializado en el mercado por parte de la firma Cray Valley, bajo la referencia Craynor CN 151) con 105 g de estireno, a la temperatura ambiente. Después de obtenerse una mezcla homogénea, con una viscosidad de 0,12 Pa.s, a una temperatura de 25°C, la composición, se polimeriza mediante la adición y mezclado, a la temperatura ambiente, de un 1%, en peso, de peróxido de metiltilcetona, Peroximon K12, procedente de la firma Atochem, y un 2%, en peso, de un acelerante compuesto por una mezcla de octoato de cobalto y de dimetilnilina, en unas proporciones, en peso, iguales a un porcentaje del 40%, en peso, de solución en estireno. La composición, se moldea, subsiguientemente, en un molde de vidrio preengrasado. La reacción, continúa a la temperatura ambiente, durante un transcurso de tiempo de 14 horas, seguido de un postcurado durante un transcurso de tiempo de 1 hora, a una temperatura de 120°C. Después del enfriado, la placa, se retira del molde, y ésta se caracteriza mediante las siguientes características obtenidas:  $K_{1c} = 0,77$  MPa.m<sup>0,5</sup>, en concordancia con la norma ISO 13586, una temperatura de transición  $T_{\alpha}$ , mediante medición mecánica, dinámica, a 1 Hz, de 142°C, un módulo de Young de 3,2 GPa, medido mediante una flexión de plegado en tres puntos, y una resistencia Charpy al impacto, en concordancia con la norma ISO 179, igual a 8,86 KJ.m<sup>-2</sup>.

## ES 2 293 895 T3

### Ejemplo 15

Las CPMs reactivas obtenidas en concordancia con el ejemplo 10, se añaden a un nivel de un 9,75%, en peso, con respecto al peso total de la composición.

5

Composición utilizada:

29,5 g de CPMs del ejemplo 10 (grupos funcionales de hidrógeno-maleato)

10

165,75 g de CN 151

105 g de estireno

15

Se procede, en primer lugar, a mezclar las CPMs con estireno y, a continuación, se procede a añadir la resina CN 151 (viscosidad de las CPMs + CN 151 + estireno: 0,27 Pa·s, a una temperatura de 25°C), el iniciador y el catalizador, con una polimerización llevada a cabo tal y como se ha descrito para el ejemplo 14. El material final, se caracteriza en concordancia con los mismos procedimientos que el material del ejemplo 14, por:

20

$$K_{1c} = 0,98 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$$

Temperatura de transición, a 1 Hz, de 130°C

Módulo de Young = 2,5 GPa

25

Resistencia Charpy al impacto: 18,82 KJ.m<sup>-2</sup>.

30

Comparados con los del material sin CPMs del ejemplo 14, estos resultados, demuestran el significativo efecto de la presencia de estas CPMs reactivas, en la mejora de la resistencia al agrietamiento, y en la resistencia al impacto, de la matriz de éster vinílico, sin una pérdida significativa con respecto a la temperatura de transición vítrea y el módulo mecánico, o un negativo efecto en la idoneidad para el procesado.

35

Resulta obvio el hecho de que, las mismas composiciones termoendurecibles descritas anteriormente, arriba, pueden también utilizarse para aplicaciones de recubrimiento protector mecánico, térmico ó químico, sobre varios sustratos, con las mismas prestaciones técnicas mecánicas y térmicas que las demostradas para las aplicaciones de moldeo.

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Composición termoendurecible que comprende micropartículas reticuladas con un tamaño que se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van de 10 a 200 nm, **caracterizada** por el hecho de que, estas micropartículas, son por lo menos parcialmente solubles, miscibles y/o dispersables en la composición termoendurecible de partida, y portan por lo menos un grupo funcional reactivo, el cual puede reaccionar con por lo menos un grupo funcional reactivo portado por lo menos por uno de los componentes reactivos de la composición termoendurecible, y por el hecho de que, la composición termoendurecible, se selecciona de entre las composiciones del tipo: epoxi/amina, epoxi/anhídrido, isocianato/amina, isocianato/alcohol, poliésteres insaturados, ésteres vinílicos, mezclas de poliéster insaturado y éster vinílico, resinas híbridas de poliéster insaturado/uretano, poliuretano-ureas, resinas reactivas de dicitlopentadieno ó poliamidas reactivas.

2. Composición, según la reivindicación 1, **caracterizada** por el hecho de que, las micropartículas, portan por lo menos un segundo grupo funcional reactivo, distinto del primero, que puede reaccionar con por lo menos otro grupo funcional del mismo tipo portado por otra micropartícula y/o por lo menos por un componente reactivo de la composición termoendurecible.

3. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** por el hecho de que, las micropartículas, portan por lo menos un grupo funcional que reacciona mediante una reacción de policondensación y por lo menos un segundo grupo funcional el cual es una insaturación  $\alpha,\beta$ -etilénica, la cual puede polimerizar mediante la ruta de radicales o que reacciona mediante una reacción específica.

4. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** por el hecho de que, las citadas micropartículas, se obtienen mediante polimerización en dispersión, en un medio no acuoso, el cual no es un disolvente del polímero formado, partiendo de una composición que comprende compuestos polimerizables etilénicamente insaturados que comprenden:

- por lo menos un monómero A, que comprende una insaturación etilénica individual, la cual puede polimerizar mediante la ruta de radicales, confiriendo, en las partículas formadas en el citado medio no acuoso, una autoestabilización, durante y después de la polimerización, sin ninguna adición de polímero, que tenga un rol interpretativo de agente estabilizante, bien ya sea antes, o durante o después de la polimerización,

- por lo menos un compuesto B, que comprende por lo menos dos instauraciones etilénicas, las cuales pueden polimerizar mediante la ruta de radicales,

- por lo menos un compuesto C, distinto de A ó B, y que comprende por lo menos una insaturación etilénica, que puede polimerizar mediante la ruta de radicales y por lo menos un segundo grupo funcional reactivo f1, distinto de una insaturación etilénica,

y opcionalmente, por lo menos un compuesto D, distinto de A, que comprende una insaturación etilénica individual, que puede polimerizar mediante la ruta de radicales.

5. Composición, según la reivindicación 4, **caracterizada** por el hecho de que, los compuestos A, tienen la fórmula general (I):



siendo,

$\text{R}_1 = \text{H}$  ó  $\text{CH}_3$ ,

$\text{X} =$  éster  $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$  ó amida  $-(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{R}_3)-$ ,

$\text{Y} =$  éster  $-\text{O}(\text{O}=\text{C})-$ , amida  $-(\text{R}_3)\text{N}(\text{C}=\text{O})-$  ó uretano  $-\text{O}(\text{O}=\text{C})\text{NH}-$ ,

$\text{R}_2 =$  radical alquilenos  $\text{C}_2-\text{C}_6$ , el cual puede encontrarse sustituido por grupos funcionales, tales como OH,

$\text{R}_3 =$  alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , ó H,

$k = 0$  ó  $1$ ,

$\text{R} =$  alquilo  $\text{C}_8-\text{C}_{22}$  lineal o ramificado o radical alqueno, o radical aralquilo sustituido en el anillo aromático, con un grupo  $\text{C}_8-\text{C}_{22}$  ó radical mono- ó policíclico  $\text{C}_6-\text{C}_{22}$ , sustituido o insustituido, el cual puede comprender un grupo funcional reactivo f2, seleccionado de entre: ácido ó anhídrido carboxílico, hidroxilo, epoxi, isocianato bloqueado o libre, o silano.

## ES 2 293 895 T3

6. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** por el hecho de que, las citadas micropartículas, se obtienen mediante polimerización de una composición que comprende compuestos polimerizables etilénicamente insaturados, compuestos por:

5 - un primer componente A', el cual representa un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van del 50 al 99% molar, de la citada composición, que comprende compuestos polimerizables y que se encuentra compuesto por (met)acrilato de isobornilo y/o norbornilo y/o ciclohexilo y/o laurilo y/o tridecilo y/u octadecilo y/o Cardura E10, opcionalmente, en combinación con (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>,

10 - un segundo componente B', compuesto por lo menos por un monómero u oligómero que comprende por lo menos dos insaturaciones etilénicas que pueden polimerizar mediante la ruta o vía de radicales,

15 - un tercer componente C', compuesto por lo menos por un monómero u oligómero que comprende, adicionalmente a una insaturación etilénica que puede copolimerizar mediante la ruta o vía de radicales, por lo menos por un segundo grupo funcional reactivo f1', distinto de una insaturación etilénica,

20 con la posibilidad de una modificación química por lo menos parcial, de los grupos funcionales de partida f1', a los grupos funcionales finales f2', con la condición de que, los grupos funcionales f1' seleccionados, no reaccionen los unos con los otros, durante la polimerización, y con la condición de que, la suma de los tres componentes copolimerizables A' + b' + C', sea igual a un 100% molar.

25 7. Composición, según la reivindicación 6, **caracterizada** por el hecho de que, las micropartículas, portan grupos funcionales f1', contribuidos por el tercer componente C', seleccionados de entre: epoxi, hidroxilo, carboxilo, anhídrido carboxílico, isocianato, silano, amina u oxazolina y, en caso apropiado, grupos funcionales f1', por lo menos parcialmente modificados a f2', seleccionados de entre: (met)acrilatos, vinilos, maleatos, maleimidias, itaconatos, ésteres de alil-alcoholes, insaturaciones a base de dicitopentadieno, ésteres o amidas de ácidos grasos insaturados C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, sales de ácidos carboxílicos, o sales de amonio cuaternario.

30 8. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** por el hecho de que, el nivel de micropartículas reticuladas reactivas, es el correspondiente a un porcentaje comprendido entre un 0,5 y un 50%, en peso, con respecto a la composición orgánica termoendurecible en su totalidad.

35 9. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** por el hecho de que, la composición termoendurecible, se basa en epoxi/amina, y ésta comprende:

a) por lo menos un compuesto que comprende epoxi, que tiene una funcionalidad, con respecto a los grupos epoxi, de por lo menos dos, con una estructura aromática y/o (ciclo)alifática,

40 b) por lo menos un compuesto de amina, con una funcionalidad amina de por lo menos dos, con una estructura aromática y/o (ciclo)alifática,

c) en caso apropiado, un compuesto epóxido monofuncional, que porta un segundo grupo funcional distinto, el cual puede polimerizar mediante la ruta de radicales,

45 d) un 0,5 - 50%, en peso, con respecto a a) + b) + c) + d), de micropartículas reticuladas reactivas, tal y como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

50 10. Composición, según la reivindicación 9, **caracterizada** por el hecho de que, las micropartículas reticuladas reactivas, portan por lo menos un grupo funcional epoxi ó ácido carboxílico ó anhídrido.

55 11. Composición, según la reivindicación 10, **caracterizada** por el hecho de que, las citadas micropartículas, pueden obtenerse mediante polimerización, partiendo de:

i) un 10 - 50% molar, de (met)acrilato de laurilo y/o tridecilo y/o octadecilo y/o docosilo y/o isobornilo y o Cardura E10,

ii) un 10 - 70% molar, de (met)acrilato de butilo ó tert.-butilo ó 2-etilhexilo y 2-(2-etoxietoxi)etilo,

60 iii) un 5 -30% molar de:

- metacrilato de glicidilo y/o por lo menos un (met)acrilato que porta por lo menos un grupo funcional epóxido, derivado de dicitopentadieno ó de vinilnorborneno ó de ciclohexeno y/o de (met)acrilatos de éter de glicidilo alcoxilado, con objeto de obtener por lo menos un grupo funcional epoxi,

65 - ácido (met)acrílico y/o ácido maléico/o ácido maléico ó fumárico ó itacónico y/o anhídrido maléico, con objeto de obtener por lo menos un grupo funcional de ácido o de anhídrido carboxílico,

iv) un 2 - 10% molar de di(met)acrilato de hexanodiol y/o de neopentilglicol y/o de trimetilolpropano,

## ES 2 293 895 T3

con las proporciones de los componentes seleccionados de tal forma que, la suma de los porcentajes de i) + ii) + iii) + iv), sea igual a 100.

12. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, **caracterizada** por el hecho de que, durante la segunda etapa, los grupos funcionales, se modifican parcialmente a un segundo grupo funcional reactivo en concordancia con:

- los grupos funcionales epoxi: mediante la reacción con ácido (met)acrílico y/o ácido maléico y/o ácido fumárico o ácido itacónico,

- los grupos funcionales ácido (carboxilo) y/o anhídrido: mediante la reacción con metacrilato de glicidilo ó vinil-ó alil-alcohol ó un (met)acrilato de hidroxialquilo.

13. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizada** por el hecho de que, los grupos funcionales reactivos de las micropartículas, son grupos funcionales de ácido y/o anhídrido carboxílico, en presencia de de grupos funcionales de (met)acrilato y/o alilo y/o vinilo.

14. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** por el hecho de que, la composición termoendurecible, comprende:

a) por lo menos un poliéster insaturado y/o por lo menos un poliéster insaturado, modificado mediante un poliisocianato y/o por lo menos un éster vinílico,

b) por lo menos un comonomero copolimerizable, que porta por lo menos una insaturación  $\alpha,\beta$ -etilénica, elegida entre monómeros vinilaromáticos y/o (met)acrílicos y/o de alilo,

c) opcionalmente, por lo menos un segundo monómero, que porta por lo menos dos grupos funcionales reactivos, pudiendo, uno de ellos, reaccionar por la ruta de radicales y, el otro, mediante una reacción de condensación,

d) un 0,5 - 50%, en peso, y de una forma preferible, de un 5 a un 25%, en peso, de micropartículas reticuladas reactivas, tal y como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

15. Composición, según la reivindicación 14, **caracterizada** por el hecho de que, las citadas micropartículas, portan por lo menos un grupo funcional (met)acrilato ó hidrógeno-maleato.

16. Composición, según la reivindicación 15, **caracterizada** por el hecho de que, las citadas micropartículas, pueden obtenerse mediante polimerización, partiendo de:

i) un 10 - 40% molar de (met)acrilato de Cardura 10,

ii) un 10 - 75% molar de (met)acrilato de butilo y/o de tert.-butilo y/o de 2-etilhexilo y/o de 2-(2-etoxietoxi)etilo y de estireno, con un factor de relación molar de estireno, con respecto a monómeros (met)acrílicos, que puede variar dentro de unos márgenes que van de 0 a 0,2,

iii) un 5 - 40% molar de (met)acrilato de hidroxietilo o de anhídrido maléico ó de ácido (met)acrílico o de metacrilato de glicidilo,

iv) un 2 - 10% molar de (met)acrilato de hexanodiol y/o de propilenglicol y/o de neopentilglicol y/o de trimetilolpropano,

siendo, la suma de los porcentajes molares de todos estos constituyentes i) + ii) + iii) + iv), igual a 100,

seguido de una segunda etapa de modificación química, por lo menos parcial, de los grupos funcionales reactivos de partida, en concordancia con:

- los grupos funcionales hidroxilo de partida, a maleatos de hidrógeno, mediante la reacción con anhídrido maléico y/o a (met)acrilatos, mediante la reacción con ácido (met)acrílico,

- los grupos funcionales epoxi de partida, a (met)acrilatos, mediante la reacción con ácido (met)acrílico,

- los grupos funcionales ácido carboxílico de partida, a (met)acrilato, mediante la reacción con (met)acrilato de glicidilo,

- los grupos funcionales anhídrido de partida, a (met)acrilatos y ácidos residuales, mediante la reacción con (met)acrilato de hidroxietilo o de hidroxipropilo, o con metacrilato de glicidilo.

17. Uso de las composiciones tal y como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en recubrimientos.

## ES 2 293 895 T3

18. Uso, según la reivindicación 17, **caracterizado** por el hecho de que, los citados recubrimientos, son recubrimientos protectores, para componentes, artículos o dispositivos eléctricos o electrónicos.

5 19. Uso de las composiciones tal y como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, para la fabricación de artículos moldeados y de artículos realizados a base de materiales compuestos del tipo "composites".

20. Matrices termoendurecidas, obtenidas a partir de composiciones termoendurecibles tal y como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

10 21. Recubrimientos protectores, artículos moldeados o artículos fabricados a base de materiales compuestos del tipo "composites", obtenidos a partir de las composiciones termoendurecibles, tal y como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

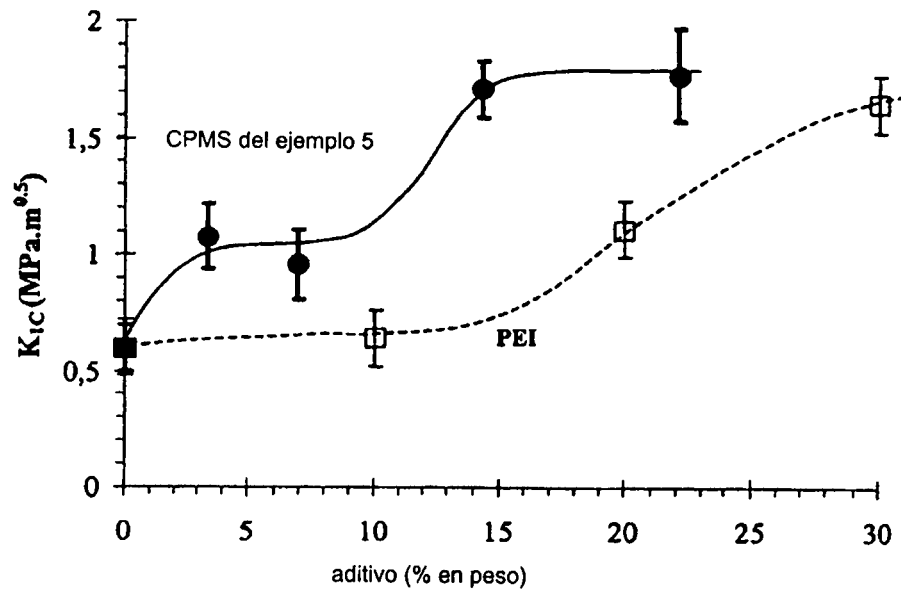


FIG. 1