

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 499 190**

51 Int. Cl.:

C08G 63/52 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

C08F 283/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2010** **E 10710044 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014** **EP 2411446**

54 Título: **Proceso para preparación de poliésteres insaturados**

30 Prioridad:

25.03.2009 EP 09156131

25.03.2009 EP 09156130

25.03.2009 EP 09156139

25.03.2009 EP 09156142

25.03.2009 EP 09156137

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.09.2014

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

Het Overloon 1

6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

SZKUDLAREK, MARIAN HENRYK;

JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS y

DUYVESTIJN, STEFANUS JACOBUS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 499 190 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).

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparación de poliésteres insaturados.

La presente invención se refiere a un proceso para preparación de resina poliéster insaturada, adecuada para ser utilizada en la fabricación de piezas estructurales, que comprenden unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas en la resina.

Las composiciones de resina poliéster insaturada aplicadas actualmente para la obtención de piezas estructurales contienen a menudo cantidades considerables de estireno como diluyente reactivo copolimerizable. Como resultado de la presencia de estireno, el estireno puede escapar durante la preparación y el curado, pero también incluso durante el uso a largo plazo de las mismas, y causa un olor indeseable, y posiblemente incluso también efectos tóxicos. Por tanto existe un deseo de reducir la emisión de estireno. Debido al hecho de que la fibra poliéster insaturada es sólo copolimerizable, la cantidad de estireno en las resinas que contienen estireno no puede reducirse más sin afectar desfavorablemente a las propiedades de los materiales compuestos curados. Por consiguiente existe necesidad de resinas poliéster insaturadas homopolimerizables. Como se utiliza en esta memoria, una resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas se considera homopolimerizable en el caso de que al menos 25% en peso de los unidades estructurales de ácidos dicarboxílicos insaturados son susceptibles de homopolimerización, es decir son unidades estructurales de ácido itacónico.

No obstante, se ha encontrado que las resinas poliéster insaturadas homopolimerizables tienden a gelificarse (es decir polimerizarse) durante su preparación, en particular cuando se aplica el procedimiento de síntesis estándar UP en el cual todas las materias primas para la resina se mezclan y se condensan a temperaturas superiores.

Para los poliésteres insaturados a utilizar en la fabricación de piezas estructurales, los poliésteres insaturados tienen que ser susceptibles de polimerizarse por radicales libres (es decir curarse) después de haber diluido la resina con un diluyente reactivo. Esto significa que la gelificación durante la preparación de la resina poliéster insaturada tiene que evitarse.

WO-A-9727253 describe la síntesis de resinas de recubrimiento en polvo de base itacónica. En esta publicación no se aplica el procedimiento de síntesis UP estándar, en el cual la totalidad de las materias primas para la resina se mezclan y se condensan a temperaturas superiores. Los poliésteres insaturados homopolimerizables de base itacónica se han preparado por utilización del método de prepolímero, en el cual un polímero u oligómero con funcionalidad hidroxilo se modifica en el segundo paso con ácido itacónico y se condensa hasta índices de acidez bajos, o por utilización del método del anhídrido, en el cual los polímeros con funcionalidad hidroxilo se modifican con anhídrido itacónico, dando como resultado resinas de índice de acidez alto.

FR-A-1.295.841 da a conocer la preparación de poliésteres insaturados que comprenden unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas aplicando el procedimiento estándar de síntesis de poliésteres insaturados en presencia de hidroquinona. Una de las desventajas de la utilización de hidroquinona es que la misma puede influir en la velocidad de curado de la resina. Es bien sabido que los inhibidores pueden tener influencia sobre las características de curado de la resina. Por tanto, se desea disponer de un inhibidor alternativo que pueda aplicarse para preparación de la resina. Adicionalmente, los inhibidores utilizados en la síntesis de resina pueden tener un impacto negativo sobre las propiedades mecánicas de la resina curada. Teniendo en cuenta esto, se desea también disponer de un inhibidor alternativo que pueda aplicarse para preparación de la resina. Por tanto, existe un gran deseo de tener inhibidores alternativos que puedan utilizarse para preparación de poliésteres insaturados con unidades éster itaconato.

El objeto de la presente invención es proporcionar un inhibidor alternativo que puede aplicarse en el procedimiento estándar de síntesis de poliésteres insaturados para preparación de poliésteres insaturados que comprenden unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas, por el cual las viscosidades de las resinas preparadas son similares o incluso menores y las propiedades mecánicas de las resinas curadas son similares o incluso mejores.

Este objeto se ha conseguido sorprendentemente en el sentido de que el proceso comprende hacer reaccionar al menos ácido itacónico y/o anhídrido itacónico y al menos un diol en presencia de benzoquinona y/o benzoquinona alquil-sustituida, en cuyo caso la cantidad total de benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida es al menos 200 ppm (con relación a la cantidad total de materias primas utilizadas para preparar el poliéster insaturado).

Esto es muy sorprendente, dado que la aplicación de 100 ppm de benzoquinona o benzoquinona alquil-sustituida da como resultado gelificación de la resina, mientras que cuando se aplican 100 ppm de hidroquinona no se produce gelificación.

Una ventaja adicional del proceso de la presente invención es que las propiedades mecánicas de un objeto curado basado en una resina preparada con el proceso conforme a la invención pueden mejorarse, en particular la HDT.

El proceso de la presente invención comprende preferiblemente:

(i) cargar el reactor con ácido itacónico y/o anhídrido itacónico, y opcionalmente otros ácido dicarboxílicos, al menos un diol y un inhibidor,

(ii) calentar a una temperatura de 180 a 200°C, hasta que el índice de acidez es inferior a 60,

(iii) enfriar la resina, preferiblemente a un valor de 20 a 120°C, y

5 (iv) opcionalmente, diluir la resina con diluyente reactivo,

(v) en donde el inhibidor es benzoquinona y/o benzoquinona alquil-sustituida y en donde la cantidad total de benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida es al menos 200 ppm. Como se utiliza en esta memoria, al menos significa mayor que o igual a.

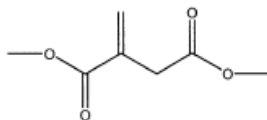
10 Preferiblemente, la cantidad total de inhibidor de benzoquinona y benzoquinona alquilsustituida es al menos 300 ppm, siendo más preferiblemente la cantidad de benzoquinona y benzoquinona alquilsustituida al menos 400 ppm. El proceso puede efectuarse en presencia de un inhibidor adicional. El proceso de la presente invención se efectúa preferiblemente en presencia de como máximo 2000 ppm, más preferiblemente como máximo 750 ppm de inhibidor.

En una realización preferida, el proceso se efectúa en presencia de benzoquinona alquil-sustituida, dado que esto puede dar como resultado, comparado con el uso de benzoquinona, una viscosidad menor de la resina preparada.

15 En otra realización preferida, el proceso se efectúa en presencia de benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida. En esta realización preferida, el proceso se efectúa preferiblemente en presencia de al menos 200 ppm de benzoquinona alquil-sustituida y en presencia de al menos 200 ppm de benzoquinona. Se ha encontrado que la utilización de la combinación de benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida tiene un efecto sinérgico sobre la
20 disminución de la viscosidad de la resina preparada, en tanto que se mantiene la estabilidad térmica de la resina curada.

Ejemplos no limitantes de benzoquinona alquil-sustituida son 2-metil-benzoquinona, 2,3-dimetil-benzoquinona, 2,5-dimetil-benzoquinona, 2,6-dimetil-benzoquinona, trimetil-benzoquinona, tetrametil-benzoquinona, 2-terc-butil-benzoquinona, 2-terc-butil-6-metil-benzoquinona. Una benzoquinona alquil-sustituida preferida es 2-metil-benzoquinona.

25 El poliéster insaturado conforme a la invención comprende unidades éster itaconato como unidades estructurales, que tienen la forma estructural siguiente:



30 Las unidades éster itaconato (a las que se hace referencia también como unidades estructurales de ácido itacónico) contienen una insaturación etilénica que es susceptible de copolimerizarse con un monómero copolimerizable en el cual está diluido el poliéster insaturado. El poliéster insaturado conforme a la invención puede fabricarse por policondensación de al menos un diol y ácido itacónico o anhídrido del ácido itacónico como ácido dicarboxílico insaturado. La policondensación puede efectuarse también en presencia de otros ácidos dicarboxílicos que contienen insaturaciones reactivas, tales como por ejemplo ácido o anhídrido maleico y ácido fumárico y/o en
35 presencia de ácidos o anhídridos dicarboxílicos alifáticos saturados, como por ejemplo ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y/o en presencia de ácidos o anhídridos dicarboxílicos aromáticos saturados como por ejemplo ácido o anhídrido ftálico y ácido isoftálico. En la polimerización se utiliza adicionalmente un diol, tal como por ejemplo 1,2-propilen-glicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, bisfenol A hidrogenado, o bisfenol A etoxilado/propoxilado.

40 Conformar a una realización preferida, el peso molecular del diol en la resina poliéster insaturada está comprendido en el intervalo de 60 a 250 Dalton. En una realización preferida, al menos parte de los dioles se selecciona de isosorbida o 1,3-propanodiol o ambos, derivados preferiblemente de una fuente no fósil, como por ejemplo maíz.

Preferiblemente, la cantidad total de diácidos oscila desde 20 a 80% molar y la cantidad total de dioles oscila desde 20 a 80% molar (en donde 100% molar es la suma de dioles y diácidos).

45 En la resina poliéster insaturada conforme a la invención, preferiblemente al menos 25% en peso de los unidades estructurales de ácido dicarboxílico son unidades estructurales de ácido itacónico. Más preferiblemente, al menos 55% en peso de los unidades estructurales de ácido dicarboxílico en el poliéster insaturado conforme a la invención son unidades estructurales de ácido itacónico.

50 El poliéster insaturado conforme a la invención es preferiblemente homopolimerizable. Con preferencia, al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 55% en peso, de los unidades estructurales de ácido dicarboxílico insaturado son unidades estructurales de ácido itacónico.

En una realización preferida, al menos parte del ácido itacónico o anhídrido itacónico se deriva de una fuente no fósil, por ejemplo de maíz.

El poliéster insaturado comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas está compuesto preferiblemente de 33 a 66% molar de monómeros de glicol, de 10 a 66% molar de monómeros de ácido itacónico, de 0 a 65% molar de monómeros de diácido insaturado (distintos de monómeros de ácido itacónico, como por ejemplo monómeros de los ácidos fumárico y maleico) y de 0 a 65% molar de diácidos distintos de monómeros de diácidos insaturados, preferiblemente de 0 a 50% molar de diácidos distintos de monómeros de diácidos insaturados.

El índice de acidez de la resina poliéster insaturada que contiene itaconato está comprendido preferiblemente en el intervalo de 30 a 100 mg KOH/g de resina, más preferiblemente desde 35 a 75 mg KOH/g de resina. Como se utiliza en esta memoria, el índice de acidez de la resina se determina por titulación conforme a ISO 2114-2000.

En una realización, la ratio molar de grupos finales hidroxilo y grupos finales ácido carboxílico en la resina poliéster insaturada conforme a la invención está comprendida en el intervalo de 0,33 a 0,9. En otra realización, la ratio molar de grupos finales hidroxilo y grupos finales ácido carboxílico en la resina poliéster insaturada conforme a la invención está comprendida en el intervalo de 1,1 a 3.

El índice de hidroxilo de la resina poliéster insaturada que contiene itaconato es preferiblemente mayor que 25 y más preferiblemente mayor que 40 mg KHO/g de resina. Como se utiliza en esta memoria, el índice de hidroxilo del poliéster que contiene itaconato se determina conforme a ISO 4629-1996.

Preferiblemente, el peso molecular del poliéster insaturado que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas es al menos 300 Dalton, preferiblemente al menos 500 Dalton y más preferiblemente al menos 750 Dalton. Preferiblemente, el peso molecular Mn del poliéster insaturado que comprende unidades éster itaconato como insaturación reactivas es como máximo 10.000 Dalton, más preferiblemente como máximo 5000 Dalton. El peso molecular (Mn) se determina en tetrahidrofurano utilizando GPC conforme a ISO 13885-1 empleando estándares de poliestireno y columnas apropiadas diseñadas para la determinación de los pesos moleculares.

En una realización preferida de la invención, el peso molecular Mn está comprendido en el intervalo de 750 a 5000 Dalton.

La temperatura de transición vítrea T_g del poliéster insaturado es preferiblemente al menos -70°C y como máximo 100°C . En el caso de que el poliéster insaturado se aplique para propósitos de construcción, la temperatura de transición vítrea T_g de la resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención es preferiblemente al menos -70°C , más preferiblemente al menos -50°C y aún más preferiblemente al menos -30°C . El valor T_g de la resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención es preferiblemente como máximo 70°C , más preferiblemente como máximo 50°C y aún más preferiblemente como máximo 30°C . Como se utiliza en esta memoria, el valor T_g se determina por medio de DSC (velocidad de calentamiento $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

La presente invención se refiere también a una composición de resina que comprende un poliéster insaturado que contiene unidades éster itaconato, benzoquinona y/o benzoquinona alquil-sustituida. En una realización preferida, la composición de resina comprende un poliéster insaturado que contiene unidades éster itaconato y benzoquinona alquil-sustituida. En una realización aún más preferida, la composición de resina comprende un poliéster insaturado que contiene unidades éster itaconato, y benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida. Preferiblemente, la benzoquinona alquil-sustituida es 2-metil-benzoquinona. Preferiblemente, la composición de resina comprende benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida, en donde la cantidad total de benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida es al menos 200 ppm, más preferiblemente al menos 300 ppm (con relación a la composición de resina total). Generalmente, la cantidad de benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida es como máximo 2000 ppm, más preferiblemente como máximo 750 ppm. La composición de resina comprende preferiblemente diluyente reactivo.

En una realización, la resina poliéster insaturada conforme a la invención puede aplicarse como una resina de recubrimiento de polvo. La preparación de composiciones de recubrimiento de polvo se describe por Masev en "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (pp. 224-300; 1991, John Wiley) que se incorpora por la presente como referencia. Por tanto, la presente invención se refiere también a una composición de recubrimiento de polvo que comprende el poliéster insaturado como se prepara con el proceso conforme a la invención. En el caso en que el poliéster insaturado conforme a la invención se aplica en una composición de recubrimiento de polvo, la temperatura de transición vítrea T_g de la resina poliéster insaturada es preferiblemente al menos 20°C , más preferiblemente al menos 25°C y aún más preferiblemente al menos 30°C y como máximo 100°C , más preferiblemente como máximo 80°C y aún más preferiblemente como máximo 60°C .

Un procedimiento común para preparar una composición de recubrimiento de polvo consiste en mezclar los componentes pesados por separado en un premezclador, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en una amasadora, preferiblemente en una extrusora para obtener un extrudato, enfriar el extrudato obtenido hasta que se

solidifica y triturarlo en gránulos o copos que se muelen ulteriormente para reducir el tamaño de partícula seguido por clasificación apropiada a fin de obtener una composición de recubrimiento de polvo del tamaño de partícula correcto. Por tanto, la invención se refiere también a un proceso para la preparación de una composición de recubrimiento de polvo conforme a la invención que comprende los pasos de:

- 5 a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento de polvo para obtener una premezcla
 - b. calentar la premezcla obtenida, preferiblemente en una extrusora, para obtener un extrudato
 - c. enfriar el extrudato obtenido para obtener un extrudato solidificado y
 - d. romper el extrudato solidificado obtenido en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento de polvo
- 10 y que comprende preferiblemente el paso adicional de clasificar las partículas de polvo así preparadas por medio de un tamiz y recoger la fracción de tamizado con tamaño de partícula inferior a 90 µm.

La composición de recubrimiento de polvo de la presente invención puede contener opcionalmente los aditivos usuales, tales como por ejemplo cargas/pigmentos, agentes de desgasificación, agentes de flujo, o (foto)estabilizadores. Ejemplos de agentes de flujo incluyen Byk 361 N. Ejemplos de cargas/pigmentos adecuados incluyen óxidos metálicos, silicatos, carbonatos o sulfatos. Ejemplos de estabilizadores adecuados incluyen estabilizadores UV, tales como por ejemplo fosfonitos, tioéteres o HALS (fotoestabilizadores de amina impedida). Ejemplos de agentes desgasificadores incluyen benzoína y bisbenzoato de ciclohexano-dimetanol. Pueden añadirse también otros aditivos, tales como aditivos para mejora de la susceptibilidad de tribocarga.

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para recubrir un sustrato que comprende los pasos siguientes:

- 20 1) aplicar una composición de recubrimiento de polvo conforme a la invención a un sustrato de tal modo que el sustrato está parcial o totalmente recubierto con un recubrimiento,
- 2) calentar el sustrato obtenido parcial o totalmente recubierto durante un tiempo y a una temperatura tales que el recubrimiento se cure al menos parcialmente.

La composición de recubrimiento de polvo de la presente invención puede aplicarse utilizando los métodos conocidos por las personas expertas en la técnica, utilizando por ejemplo pulverización electrostática o un lecho fluidizado electrostático.

En una realización preferida de la invención, el proceso conforme a la invención comprende adicionalmente el paso de diluir la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato con uno o más diluyentes reactivos para obtener una composición de resina adecuada para ser aplicada para fines de construcción. En una realización preferida, el poliéster insaturado que comprende unidades éster itaconato se diluye en estireno, itaconato de dimetilo y/o un metacrilato.

La cantidad de dicho ingrediente reactivo en la composición de resina conforme a la invención está comprendida usualmente en el intervalo de 5 a 75% en pesos, preferiblemente en el intervalo de 20 a 60% en peso, muy preferiblemente en el intervalo de 30 a 50% en peso (con relación a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo presente en la composición de resina). El diluyente se aplicará, por ejemplo, para disminución de la viscosidad de la composición de resina a fin de hacer más fácil la manipulación de la misma. Para propósitos de claridad, un diluyente reactivo es un diluyente que es susceptible de copolimerizarse con la resina poliéster insaturada. Compuestos etilénicamente insaturados pueden utilizarse ventajosamente como diluyente reactivo. Preferiblemente se utilizan como ingrediente reactivo estireno, itaconato de dimetilo y/o un compuesto que contiene metacrilato. En una realización de la invención, se utiliza como ingrediente reactivo estireno, α-metilestireno, 4-metilestireno, compuestos que contienen (met)acrilato, N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama. En esta realización, se utiliza preferiblemente como diluyente reactivo estireno y/o un compuesto que contiene (met)acrilato, utilizándose más preferiblemente como ingrediente reactivo un compuesto que contiene (met)acrilato. En otra realización, se utiliza como ingrediente reactivo ácido itacónico o un éster de ácido itacónico. En una realización más preferida, el diluyente reactivo comprende un éster de ácido itacónico y al menos otro compuesto etilénicamente insaturado, tal como por ejemplo estireno, α-metilestireno, 4-metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama. En esta realización, la composición de resina comprende preferiblemente un éster de ácido itacónico como diluyente reactivo y estireno como diluyente reactivo o un compuesto que contiene metacrilato como ingrediente reactivo. Un éster preferido de ácido itacónico es itaconato de dimetilo.

La composición de resina comprende además preferiblemente un co-iniciador para el curado por radicales de la composición de resina, en una cantidad de 0,00001 a 10% en peso (con relación a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo). Un co-iniciador preferido es una amina o un compuesto de metal de transición.

El co-iniciador amínico que puede estar presente en la composición es preferiblemente una amina aromática y aún más preferiblemente una amina aromática terciaria. Aceleradores adecuados incluyen N,N-dimetilanilina, N,N-

dietilanilina; toluidinas y xilidinas tales como N,N-diisopropanol-para-toluidina; N,N-dimetil-p-toluidina; N,N-bis(2-hidroxi-etil)xilidina y -toluidina. La cantidad de amina en la composición de resina (con relación a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo) es generalmente al menos 0,00001% en peso y preferiblemente al menos 0,01% en peso, y más preferiblemente al menos 0,1% en peso. Generalmente, la cantidad de amina en la

Ejemplos de compuestos de metales de transición adecuados como co-iniciador son compuestos de un metal de transición con un número atómico comprendido en el intervalo de 22 a 29 o con un número atómico en el intervalo de 38 a 49 o con un número atómico en el intervalo de 57 a 79, tales como compuestos de vanadio, hierro, manganeso, cobre, níquel, molibdeno, wolframio, cobalto, y cromo. Metales de transición preferidos son V, Cu, Co, Mn y Fe.

Después de haber diluido el poliéster separado conforme a la invención con diluyente reactivo, pueden añadirse inhibidores de radicales adicionales. Estos inhibidores de radicales se seleccionan preferiblemente del grupo de compuestos fenólicos, benzoquinonas, hidroquinonas, catecoles, radicales estables y/o fenotiazinas. La cantidad de inhibidor de radicales que puede añadirse puede variar dentro de límites bastante amplios, y puede seleccionarse como una primera indicación del tiempo de gel que se desea alcanzar.

Ejemplos adecuados de inhibidores de radicales que pueden utilizarse en las composiciones de resina conforme a la invención son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometil-fenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilidenodifenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metileno-di-p-cresol, hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, catecol, 4-t-butilcatecol, 4,6-di-t-butilcatecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ol (un compuesto conocido también como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto conocido también como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto conocido también como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (denominado también 3-carboxi-PROXYL), galvinoxil, aluminio-N-nitrosofenil-hidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

Ventajosamente, la cantidad del inhibidor de radicales en la composición de resina conforme a la invención está comprendida en el intervalo de 0,0001 a 10% en peso, (con relación a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo). De modo más preferible, la cantidad de inhibidor en la composición de resina está comprendida en el intervalo de 0,001 a 1% en peso. El profesional experto puede evaluar muy fácilmente, dependiendo del tipo de inhibidor seleccionado, la cantidad del mismo que conduce a resultados satisfactorios conforme a la invención.

La presente invención se refiere adicionalmente a un proceso para curado por radicales de la composición de resina conforme a la invención, en donde el curado se efectúa por adición de un iniciador a la composición de resina como se ha descrito arriba. Preferiblemente, el curado se efectúa a una temperatura en el intervalo de -20 a +200°C, con preferencia en el intervalo de -20 a +100°C, y muy preferiblemente en el intervalo de -10 a +60°C (denominado curado en frío). El iniciador es un fotoiniciador, es un fotoiniciador, un iniciador térmico y/o un iniciador rédox.

Como se entiende en esta memoria, un fotoiniciador es susceptible de iniciar el curado por irradiación. Debe entenderse que la foto-iniciación es un curado que utiliza irradiación con luz de una longitud de onda adecuada (foto-irradiación). A esto se hace referencia también como foto-curado.

Un sistema de foto-iniciación puede estar constituido por un foto-iniciador como tal, o puede ser una combinación de un foto-iniciador y un sensibilizador, o puede ser una mezcla de fotoiniciadores, opcionalmente en combinación con uno o más sensibilizadores.

El sistema de fotoiniciación que puede utilizarse en el contexto de la presente invención puede seleccionarse del gran grupo de sistemas foto-iniciadores conocidos por las personas expertas. Un número muy grande de sistemas de fotoiniciación adecuados puede encontrarse, por ejemplo, en el Volumen 3 de "Chemistry and Technology of UV and EB Formulations", 2ª edición, por K. Dietliker y J. V. Crivello (SITA Technology, Londres;1998).

El iniciador térmico puede seleccionarse de azocompuestos como por ejemplo azo-isobutironitrilo (AIBN), compuestos C-C lábiles como por ejemplo benzopinacol, peróxidos, y mezclas de los mismos. El iniciador térmico es preferiblemente un peróxido orgánico, o una combinación de dos o más peróxidos orgánicos.

El iniciador rédox es preferiblemente un peróxido orgánico en combinación con al menos uno de los co-iniciadores arriba mencionados. Ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, hidroperóxidos, peroxi-carbonatos (de la fórmula -OC(O)OO-), peroxiésteres (de la fórmula -C(O)OO-), diacilperóxidos (de la fórmula -C(O)OOC(O)-), dialquilperóxidos (de la fórmula -OO-), etc.

La presente invención se refiere adicionalmente también a objetos y piezas preparados a partir de dicha resina poliéster insaturada o a objetos y piezas estructurales preparados a partir de composiciones de resina poliéster

insaturada como se han descrito arriba, por curado con un iniciador como se ha descrito arriba. Como se utiliza en esta memoria, las composiciones estructurales de resina son susceptibles de proporcionar piezas estructurales. Generalmente, tales composiciones de resina son sistemas no acuosos. Tales sistemas contienen como máximo 5% en peso de agua, resultante principalmente de las reacciones durante la preparación de la resina. Como se entiende

5 en esta memoria, se considera que las piezas estructurales tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. Sectores de uso final en los que pueden aplicarse las composiciones de resina conforme a la presente invención son por ejemplo piezas de automóviles, barcos, anclaje clínico, techos, construcción, envases, revestimientos, tuberías, tanques, suelos, y aspas de molinos eólicos.

10 La presente invención se refiere en particular a objetos o piezas estructurales curados obtenidos por curado de una composición de resina conforme a la invención con un iniciador, que comprende preferiblemente un peróxido. Conforme a una realización, el curado se efectúa preferiblemente por moldeo, efectuándose más preferiblemente el curado por moldeo de compresión a fin de obtener en particular una pieza SMC o BMC. El moldeo se efectúa preferiblemente a una temperatura de al menos 130°C, más preferiblemente al menos 140°C; y a una temperatura de como máximo 170°C, más preferiblemente como máximo 160°C.

15 La invención se muestra a continuación por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos respaldan el alcance de las reivindicaciones. Sin embargo, la invención no se limita a las realizaciones específicas que se presentan en los ejemplos.

Síntesis de Resina Estándar

20 Los dioles, diácidos y/o anhídridos, opcionalmente inhibidor y catalizador, se cargaron en una vasija equipada con una columna de relleno, un dispositivo de medida de la temperatura y una entrada de gas inerte. La mezcla se calentó lentamente por métodos usuales a 200°C. La mezcla se mantuvo a 200°C hasta que cesó la destilación de agua. La columna de relleno se retiró y la mezcla se mantuvo a presión reducida hasta que el índice de acidez alcanzó un valor inferior a 50 mg KOH/g de resina. Se dispó luego el vacío con gas inerte, y la mezcla se enfrió a 130°C o temperatura inferior. Las resinas UP sólidas se obtuvieron de este modo. A continuación, la resina sólida se

25 disolvió en un diluyente reactivo a temperaturas inferiores a 80°C.

Monitorización del Curado

El curado se monitorizó por medio de equipo estándar de tiempo de gel. Debe entenderse que esto significa que tanto el tiempo de gel (T_{gel} o $T_{25 \rightarrow 35^\circ C}$) como el tiempo pico (T_{pico} o $T_{25 \rightarrow pico}$) se determinaron por medidas de exotermia conforme al método de DIN 16945 cuando se curaba la resina con el peróxido que se indica.

30 Determinación de las Propiedades Mecánicas

Para la determinación de las propiedades mecánicas se prepararon piezas coladas de 4 mm. Después de 16 horas, las piezas curadas se retiraron del molde y se sometieron a post-curado utilizando 24 h a 60°C seguido por 24 h a 80°C.

35 Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron conforme a ISO 527-2. La Temperatura de Deformación Térmica (HDT) se midió conforme a ISO 75-A.

La viscosidad de la resina disuelta se determinó a 23°C utilizando un instrumento de física. La viscosidad de la resina pura se determinó a 125°C utilizando un dispositivo de cono y plana (Brookfield CAP200+ Cono 3).

Experimentos Comparativos A-K y Ejemplos 1-2

40 Se prepararon resinas por el procedimiento de síntesis estándar con los ingredientes e inhibidores enumerados en la Tabla 1.

Tabla 1

	A	1	B	2	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Ácido itacónico	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732
Propilenglicol	471	471	471	471	471	471	471	471	471	471	471	471	471
Benzoquinona	0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)											none
2-Metil-benzoquinona			0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)									
2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona					0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)							
Hidroquinona							0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)					
Tempol									0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)			
p-Metoxi-fenol									0,12 (100 ppm)		0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)	
Indice de acidez de la resina (mgKOH/g resina)	45	45	45	45	140	103	45	44	45	46	45	44	45
Viscosidad @ 125°C (cono y placa) dPas	Gel	4,65	Gel	4,05	Gel	Gel	9,22	4,25	Gel	gel	gel	gel	Gel

- 5 Los Experimentos Comparativos A y B combinados con los Ejemplos 1 y 2 demuestran claramente el hecho de que la benzoquinona y las benzoquinonas alquiladas en cantidades mayores que 100 ppm pueden aplicarse con éxito en la preparación de resinas de itaconato, mientras que el empleo de cantidades de 100 ppm o menos da como resultado un gel. Esto es sorprendente, considerando el hecho de que los otros inhibidores dan como resultado un gel para cantidades tanto bajas como altas (comp. G-J) o dan como resultado una resina líquida a 125°C tanto para cantidades bajas como altas (comp. E-F). Adicionalmente, la comparación de los Ejemplos 1 y 2 con el experimento comparativo F muestra que las resinas obtenidas tienen viscosidades similares y que por tanto benzoquinona como una benzoquinona alquil-sustituida son alternativas satisfactorias a la hidroquinona.

Ejemplos 3-7 y Experimento Comparativo L

- 10 Se prepararon resinas por el procedimiento de síntesis estándar con los ingredientes e inhibidores enumerados en la Tabla 2. Las resinas se curaron utilizando 0,5% en peso de una solución de cobalto (NL-49P) seguida por 2% en peso de Trigonox 44B como peróxido. El curado se monitorizó con el equipo de tiempo de gel.

Tabla 2

	Ejemplo 3	L	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Ácido itacónico	732	732	732	732	732	732
Propilenglicol	471	471	471	471	471	
1,3-propilenglicol						235,5
Etilenglicol						192,1
Benzoquinona	0,6			0,3		0,3
2-metil-benzoquinona			0,6	0,3	0,3	0,3
Hidroquinona		0,6				
2-metil-hidroquinona					0,3	
Viscosidad @ 125°C (cono y placa) dPa,s	4,65	4,25	4,05	3,48	3,36	2,60
Índice de acidez de la resina (mgKOH/g resina)	45	44	45	45	45	45
Diluyente reactivo	estireno	estireno	estireno	estireno	estireno	estireno
Contenido de sólidos%	65	65	65	65	65	65
Viscosidad @23°C mPa,s	976	816	770	655	630	423
Tensile strength (MPa)	71	58	63	56	57	43
Tensile modulus (GPa)	3,6	2,6	3,5	3,4	3,6	3,1
Elongation at break(%)	2,4	4,3	2,2	1,9	1,8	1,4
Flexural strength (MPa)	105	87	116	120	127	102
Flexural modulus (GPa)	3,9	2,8	3,8	3,5	3,7	3,3
Barcal Hardness	42	35	43	45	47	42
HDT (°C)	98	85	98	98	101	103

- 15 Por esta tabla es evidente que las propiedades mecánicas de las resinas curadas se mejoran por empleo de los inhibidores conforme a la invención. La comparación del Ejemplo 3 ó 4 con el Experimento Comparativo L muestra

claramente este efecto sobre resistencia a la tracción, módulo de tracción, resistencia a la flexión, módulo de flexión, dureza Barcol y especialmente la estabilidad térmica como se indica por la HDT.

5 Esto es sorprendente, dado que la Tabla 1 muestra que la benzoquinona y la benzoquinona alquil-sustituida son inhibidores menos eficientes comparados con la hidroquinona, dado que con 100 ppm de benzoquinona o benzoquinona alquil-sustituida la resina se gelifica (experimentos comparativos A y B).

10 El Ejemplo 5 demuestra que pueden emplearse mezclas de benzoquinona con benzoquinonas alquiladas y que esta combinación da como resultado un efecto sinérgico sobre la viscosidad de la resina en tanto que se mantiene la estabilidad térmica. El ejemplo 6 demuestra que se pueden emplear mezclas de una benzoquinona alquilada con una hidroquinona y que puede obtenerse un aumento en la resistencia a la flexión comparado con el Ejemplo 4. El Ejemplo 7 muestra que pueden utilizarse diversos dioles.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparación de una resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas, en donde el proceso comprende hacer reaccionar al menos ácido itacónico y/o anhídrido itacónico y al menos un diol en presencia de benzoquinona y/o benzoquinona alquil-sustituida, en donde la cantidad total de benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida es al menos 200 ppm.
2. Proceso conforme a la reivindicación 1 en donde la cantidad total de benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida es al menos 300 ppm.
3. Proceso conforme a la reivindicación 1, en donde la cantidad total de benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida es al menos 400 ppm.
4. Proceso conforme a la reivindicación 1, en donde el proceso se efectúa en presencia de benzoquinona alquil-sustituida.
5. Proceso conforme a la reivindicación 1, en donde el proceso se efectúa en presencia de benzoquinona alquil-sustituida y benzoquinona.
6. Proceso conforme a la reivindicación 5, en donde el proceso se efectúa en presencia de al menos 200 ppm de benzoquinona alquil-sustituida y al menos 200 ppm de benzoquinona.
7. Proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la benzoquinona alquil-sustituida es 2-metil-benzoquinona.
8. Proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el proceso comprende adicionalmente el paso de dilución de la resina con diluyente reactivo.
9. Proceso conforme a la reivindicación 8, en donde la resina se diluye en estireno, itaconato de dimetilo y/o un metacrilato.
10. Composición de resina que comprende una resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato y benzoquinona y/o benzoquinona alquil-sustituida.
11. Proceso conforme a la reivindicación 10, en donde la composición de resina comprende benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida, en donde la cantidad total de benzoquinona y benzoquinona alquil-sustituida es al menos 200 ppm.
12. Composición de resina conforme a la reivindicación 10 ó 11, en donde la benzoquinona alquil-sustituida es 2-metil-benzoquinona.
13. Composición de resina conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en donde la composición comprende adicionalmente un diluyente reactivo.
14. Objeto curado o pieza estructural obtenida a partir de una composición de resina conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 10-13 por curado con un iniciador.
15. Objeto curado o pieza estructural obtenida conforme a la reivindicación 14, en donde el iniciador comprende un peróxido.
16. Uso del objeto curado o pieza estructural de la reivindicación 14 ó 15 en piezas de automóviles, barcos, anclaje químico, techos, construcción, envases, revestimientos, tuberías, tanques, suelos o aspas de molinos eólicos.
17. Composición de recubrimiento de polvo que comprende una composición de resina poliéster insaturada conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 10-13.