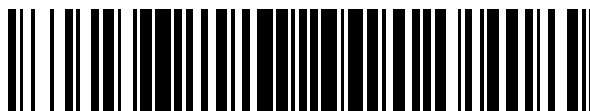


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 891**

51 Int. Cl.:

C09D 5/03 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2010** **E 10709856 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014** **EP 2411441**

54 Título: **Composición de resina poliéster insaturada**

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:
18.07.2014

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

Het Overloon 1

6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

SZKUDLAREK, MARIAN HENRYK y

JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 477 891 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

Composición de resina poliéster insaturada.

La presente invención se refiere a composiciones de resina, adecuadas para ser utilizadas en la fabricación de piezas estructurales, que comprenden una resina poliéster insaturada y un diluyente reactivo.

- 5 Es bien conocido que las resinas poliéster insaturadas son adecuadas para muchos propósitos de construcción; sin embargo, en vista de las propiedades de manipulación de la composición de resina, se desea que la viscosidad de la composición de resina no sea demasiado alta. Por ejemplo, el re-revestimiento abarca la impregnación de fibra con composición de resina. Por tanto, la viscosidad de la composición de resina no puede ser demasiado alta teniendo en cuenta la manipulación y el tiempo para la impregnación. Este hecho de que la viscosidad es muy importante es
- 10 válido también para muchas otras aplicaciones tales como anclaje químico, inyección, inyección a vacío, pero también procesos simples de laminación como las aplicaciones a molde abierto transcurren mucho más suavemente con resinas de viscosidad más baja. Por consiguiente, existe una gran necesidad de métodos que reduzcan la viscosidad de la composición de resina sin afectar a las propiedades de la resina curada, especialmente la estabilidad térmica como se indica por la HDT de una manera negativa. Un modo de reducir la viscosidad consiste en añadir más diluyente reactivo, sin embargo, debido al menor contenido de resina en la composición de resina, esto da generalmente como resultado un deterioro de las propiedades de la composición de resina curada y puede conducir a una disminución de la estabilidad térmica (como se indica por ejemplo por la HDT) y no puede aplicarse por tanto generalmente. Un ejemplo de una aplicación que requiere una HDT alta es en la industria del automóvil. Especialmente, las piezas que se aplican bajo el capó están expuestas a temperaturas elevadas. Asimismo, en los
- 15 tanques más comunes la resistencia a temperatura elevada es importante dado que a pleno sol la temperatura de partes del tanque puede aumentar fácilmente hasta un nivel elevado.

Adicionalmente, teniendo en cuenta la huella ecológica, existe un gran deseo de fabricar poliésteres insaturados, que puedan utilizarse para fabricación de piezas estructurales, que comprenden componentes básicos de base biológica.

- 25 El uso de monómeros basados en petróleo en la fabricación de productos para el consumidor se espera que disminuya en los años venideros debido al continuo aumento en el precio del petróleo y la elevada tasa de agotamiento de las reservas de petróleo conocidas. Esto, en conexión con las disposiciones gubernamentales estrictas en todo el mundo acerca de la protección ambiental contra la contaminación, ha inspirado la investigación de recursos renovables como posible alternativa a los monómeros basados en petróleo. Con la disminución de los recursos petrolíferos limitados, el uso de recursos renovables como productos químicos para aplicaciones industriales presenta gran interés. Un ejemplo muy adecuado de un componente básico de base biológica para poliésteres insaturados es 1,3-propanodiol dado que el mismo puede obtenerse por ejemplo a partir del maíz.
- 30

- Sin embargo, se ha encontrado que la utilización de 1,3-propanodiol en combinación con anhídrido maleico da como resultado una viscosidad incrementada de la resina diluida, lo que puede dar como resultado que la resina diluida no pueda aplicarse ya para propósitos de construcción.
- 35

El objeto de la presente invención es obtener una composición de resina con una viscosidad reducida, en tanto que la estabilidad térmica de los objetos clorados se mantiene a un nivel similar.

- Los inventores han encontrado sorprendentemente que este objetivo puede alcanzarse con una resina de poliéster insaturada que comprende componentes básicos de 1,3-propanodiol y componentes básicos de ácidos dicarboxílicos insaturados C5-C10.
- 40

- Sorprendentemente, se ha encontrado que con esta combinación de componentes básicos en la resina poliéster insaturada, la viscosidad de la resina diluida puede reducirse hasta un nivel incluso inferior a la viscosidad de una resina diluida similar que contiene otros componentes básicos de dioles distintos de componentes básicos de 1,3-propanodiol. Adicionalmente, el hecho de que con esta combinación de componentes básicos en la resina poliéster insaturada, la estabilidad térmica, como se indica por la HDT, se mantiene es muy sorprendente, considerando GB806730. El ejemplo 9 de esta solicitud de patente describe un poliéster insaturado que comprende ácido itacónico. Sin embargo, la pieza curada a partir de la resina descrita en esta solicitud tenía solamente una estabilidad térmica baja como se indica por la baja HDT de sólo 70°C. Como se muestra en la parte experimental, asimismo una resina preparada a partir de ácido itacónico y 1,2-propilenglicol daba también como resultado un
- 45 objeto curado con una estabilidad térmica baja comparada con una resina preparada a partir de ácido maleico y 1,2-propilenglicol.
- 50

Una ventaja adicional es que la elongación a la rotura de una pieza curada obtenida a partir de una composición de resina de acuerdo con la invención puede mejorarse.

En una realización preferida de la invención, se utiliza ácido o anhídrido itacónico para los componentes básicos de ácido dicarboxílico insaturado C5. Esto es especialmente preferido, dado que el ácido o anhídrido itacónico puede derivarse de recursos no fósiles tales como por ejemplo maíz.

5 En una realización preferida de la invención, al menos parte del 1,3-propanodiol y/o al menos parte del ácido itacónico o anhídrido itacónico que se utiliza preferiblemente para obtener el poliéster insaturado presente en la composición de resina de acuerdo con la invención se deriva de un recurso no fósil. En una realización más preferida de la invención, al menos parte del 1,3-propanodiol y al menos parte del ácido itacónico o anhídrido itacónico que se utiliza para obtener el poliéster insaturado presente en la composición de resina de acuerdo con la invención se deriva de un recurso no fósil.

10 El poliéster insaturado presente en la composición de resina de acuerdo con la invención comprende componentes básicos de 1,3-propanodiol y componentes básicos de ácido dicarboxílico insaturado C5-C10.

15 El poliéster insaturado presente en la composición de resina conforme a la invención puede fabricarse por policondensación de al menos 1,3-propanodiol como poliol y al menos ácido o anhídrido dicarboxílico insaturado C5-C10 como ácido dicarboxílico insaturado. La policondensación puede efectuarse también en presencia de otros ácidos dicarboxílicos que contienen instauraciones reactivas, tales como por ejemplo ácido o anhídrido maleico y ácido fumárico y/o en 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 saturados aromáticos como por ejemplo ácido o anhídrido ftálico y ácido isoftálico. En la polimerización puede utilizarse un alcohol di- o polifuncional adicional. Dioles adicionales preferidos son por ejemplo 1,2-propilen-glicol, etilen-glicol, dietilen-glicol, trietilen-glicol, dipropilen-glicol, tripropilen-glicol, neopentil-glicol, bisfenol-A hidrogenado, 20 o bisfenol A etoxilado/propoxilado. Conforme a una realización preferida, el peso molecular del diol adicional en la resina poliéster insaturada está comprendido en el intervalo de 60 a 250 Dalton.

25 En una realización preferida conforme a la invención, el poliéster insaturado se fabrica por policondensación de 1,3-propanodiol y ácido y/o anhídrido dicarboxílico insaturado C5-C10, y opcionalmente otros componentes básicos seleccionados de otros dioles y/o polioles, otros ácidos y/o anhídridos dicarboxílicos insaturados, ácido y/o anhídridos dicarboxílicos alifáticos saturados, y/o ácidos y/o anhídridos dicarboxílicos saturados aromáticos. Preferiblemente, se utiliza ácido o anhídrido itacónico para los componentes básicos de ácidos dicarboxílicos insaturados C5.

30 En otra realización preferida conforme a la invención, el poliéster insaturado se fabrica por policondensación de 1,3-propanodiol y ácido y/o anhídrido dicarboxílico insaturado C5-C10, y opcionalmente otros componentes básicos seleccionados de otros dioles y/u otros ácidos o anhídridos. Preferiblemente, se utiliza ácido o anhídrido itacónico para los componentes básicos de ácido dicarboxílico insaturado C5.

35 En otra realización preferida conforme a la invención, el poliéster insaturado se fabrica por policondensación de 1,3-propanodiol, 1,2-propilen-glicol y ácido y/o anhídrido dicarboxílico insaturado C5-C10, y opcionalmente otros componentes básicos seleccionados de otros dioles y/u otros ácidos o anhídridos. Preferiblemente, se utiliza ácido o anhídrido itacónico para los componentes básicos de ácido dicarboxílico insaturado C5.

En la resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención, la cantidad molar de 1,3-propanodiol es preferiblemente al menos 10%, más preferiblemente al menos 25% y aún más preferiblemente al menos 45% (con relación a la cantidad total de dioles).

40 En la resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención, preferiblemente al menos 25% en peso de los componentes básicos de ácido dicarboxílico son componentes básicos de ácido itacónico. Más preferiblemente, al menos 55% en peso de los componentes básicos de ácido dicarboxílico son componentes básicos de ácido itacónico en el poliéster insaturado presente en la composición de resina conforme a la invención.

45 Preferiblemente al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 55% en peso, de los componentes básicos de ácido dicarboxílico insaturado son componentes básicos de ácido itacónico.

50 El índice de acidez de la resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención está comprendido preferiblemente en el intervalo de 25 a 125 mg KOH/g resina, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 100 mg KOH/g resina, y más preferiblemente en el intervalo de 35 a 75 mg KOH/g resina. Como se utiliza en esta memoria, el índice de acidez de la resina se determina volumétricamente de acuerdo con ISO 2114-2000.

55 La ratio molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico en la resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención está comprendida preferiblemente en el intervalo de 0,33 a 3. En una realización preferida, la ratio molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico en la resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención está comprendida en el intervalo de 0,33 a 0,9. En otra realización preferida, la ratio molar de grupos terminales hidroxilo

y grupos terminales ácido carboxílico en la resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención está comprendida en el intervalo de 1,1 a 3.

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

Preferiblemente, el peso molecular del poliéster insaturado es al menos 300 Dalton, preferiblemente al menos 500 Dalton y más preferiblemente al menos 750 Dalton. Preferiblemente, el peso molecular M_n del poliéster insaturado es como máximo 10.000 Dalton, más preferiblemente como máximo 5.000 Dalton. El peso molecular (M_n) 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 M_n está comprendido en el intervalo de 750 a 5.000 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 resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención puede prepararse ventajosamente en presencia de al menos un inhibidor de radicales seleccionado de carboxilato de cobre, benzoquinona, benzoquinona alquil-sustituida, hidroquinona y/o una hidroquinona metilada. En una realización preferida, el poliéster insaturado presente en la composición de resina conforme a la invención se prepara por

- (i) carga del reactor con ácido y/o anhídrido dicarboxílico insaturado C5-C10 y opcionalmente otros diácidos, 1,3-propanodiol y opcionalmente otros dioles, y al menos un inhibidor de radicales seleccionado de carboxilato de cobre, benzoquinona, benzoquinona alquil-sustituida, hidroquinona y/o una hidroquinona metil-sustituida,
- (ii) calentamiento del reactor a una temperatura de 180 a 200°C hasta que el índice de acidez del poliéster insaturado formado es inferior a 60,
- (iii) enfriamiento de la resina formada, preferiblemente a una temperatura de 20 a 120°C , y
- (iv) opcionalmente, dilución de la resina con diluyente reactivo.

Preferiblemente, la resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención se prepara en presencia de hidroquinona, 2-metilhidroquinona, benzoquinona o 2-metilbenzoquinona, como inhibidor, más preferiblemente en presencia de 2-metilhidroquinona como inhibidor y aún más preferiblemente en presencia de hidroquinona y 2-metilhidroquinona como inhibidor.

En una realización, la resina poliéster insaturada puede aplicarse como una resina de recubrimiento en polvo. La preparación de composiciones de recubrimiento en polvo ha sido descrita por Misev en "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (pp. 224-300; 1991, John Wiley), incorporada en esta memoria por referencia. Por tanto, la presente invención se refiere también a una composición de recubrimiento en polvo que comprende diluyente reactivo y un poliéster insaturado que comprende componentes básicos de 1,3-propanodiol y componentes básicos de ácido dicarboxílico insaturado C5-C10. En el caso de que el poliéster insaturado conforme a la invención se aplique en una composición de recubrimiento en 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 .

Una forma común de preparar una composición de recubrimiento en 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 escamas que se muelen luego para reducir el tamaño de partícula seguido por clasificación apropiada a fin de obtener una composición de recubrimiento en polvo del tamaño de partícula correcto. Por tanto, la invención se refiere también a un proceso para la preparación de una composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención que comprende los pasos de:

- a. mezclar los componentes en la composición de recubrimiento en 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. disgregar el extrudato solidificado obtenido en partículas más pequeñas a fin de obtener la composición de recubrimiento en polvo,

5 y que comprende preferiblemente el paso adicional de clasificación de las partículas de polvo así preparadas por medio de un tamiz y recoger la fracción tamizada con tamaño de partícula inferior a 90 µm.

La composición de recubrimiento en 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 amínicos impedidos). 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 tribo-carga.

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

- 1) aplicación de una composición de recubrimiento en polvo que comprende el poliéster insaturado a un sustrato de tal modo que el sustrato se recubre parcial o totalmente con un recubrimiento;
- 2) calentamiento del sustrato obtenido recubierto parcial o totalmente durante un tiempo y a una temperatura tales que el recubrimiento se cura al menos parcialmente.

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

La composición de resina poliéster insaturada conforme a la invención comprende uno o más diluyentes reactivos.

La cantidad de dicho diluyente reactivo en la composición de resina conforme a la invención está comprendido usualmente en el intervalo de 5 a 75% en peso, 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 presentes 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 capaz de copolimerizarse con la resina poliéster insaturada. Como diluyente reactivo pueden utilizarse ventajosamente compuestos etilénicamente insaturados. Preferiblemente, se utilizan como diluyente reactivo estireno, itaconato de dimetilo y/o un compuesto que contiene metacrilato. En una realización de la invención, se utilizan como diluyente 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 y más preferiblemente se utiliza diluyente reactivo compuesto que contiene (met)acrilato. En otra realización, se utiliza como diluyente 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, (met)acrilatos de 4-metilestireno, 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 diluyente reactivo. Un éster preferido de ácido itacónico es itaconato de dimetilo.

La composición de resina comprende adicionalmente de modo preferible 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 presente en la composición de resina). 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-hidroxietil)xilidina y -toluidina. La cantidad de amina en la composición de resina (con relación a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo presente en la composición de resina) 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 composición de resina es como máximo 10% en peso, preferiblemente como máximo 5% en peso.

Ejemplos de compuestos de metal 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 comprendido en el intervalo de 38 a 49 o con un número atómico comprendido 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 insaturado conforme a la invención con diluyente reactivo, pueden añadirse inhibidores adicionales de radicales. Estos inhibidores de radicales se seleccionan preferiblemente del grupo de compuestos fenólicos, hidroquinonas, catecoles, radicales estables y/o fenotiazinas. La cantidad de inhibidor de radicales que puede añadirse puede variar dentro de intervalos bastante amplios, y puede seleccionarse como 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-dimetilaminometilfenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-iso-propilidenodifenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metilenodi-p-cresol, hidroquinona, 2-metil-hidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-metil-hidroquinona, 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 al que se hace referencia también como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto al que se hace referencia también como TEMPO), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto al que se hace referencia 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-nitrosifenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

Ventajosamente, la cantidad del inhibidor de radicales en la composición de resina de acuerdo con la invención (con relación a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo presente en la composición de resina) está comprendida en el intervalo de 0,0001 a 10% en peso. Más preferiblemente, la cantidad de inhibidor en la composición de resina está comprendida en el intervalo de 0,001 a 1% en peso. Con toda facilidad, los expertos en la técnica pueden evaluar, dependiendo del tipo de inhibidor seleccionado, qué cantidad del mismo conduce a resultados satisfactorios conforme a la invención.

La presente invención se refiere adicionalmente a un proceso para curar por medio de radicales la composición de resina conforme a la invención, en donde el curado se efectúa por adición de un iniciador a la composición de resina que se ha descrito arriba. Preferiblemente, el curado se efectúa a una temperatura en el intervalo de -20 a +200°C, preferiblemente 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, un iniciador térmico y/o un iniciador rédox.

Como se entiende en esta memoria, un fotoiniciador es capaz de iniciar el curado por irradiación. La foto-iniciación se entiende que consiste en el curado utilizando irradiación con luz de una longitud de onda adecuada (foto-irradiación). A esto se hace referencia también como fotocurado.

Un sistema de fotoiniciación puede consistir en un fotoiniciador como tal, o puede ser una combinación de un fotoiniciador y un fotosensibilizador, 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 de fotoiniciación 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, peroxicarbonatos (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 también adicionalmente a objetos o piezas estructurales curados preparados a partir de composiciones de resina poliéster insaturadas como se ha descrito arriba, por curado con un iniciador como se ha descrito arriba. Como se utilizan en esta memoria, las composiciones estructurales de resina son capaces de proporcionar piezas estructurales. Generalmente, tales composiciones de resina son sistemas no acuosos. Los mismos contienen como máximo 5% en peso de agua, resultante principalmente de las reacciones que tienen lugar durante la preparación de la resina. Como se entiende en esta memoria, se considera que las piezas estructurales tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. Los sectores finales en los que

pueden aplicarse las composiciones de resina conforme a la presente invención son por ejemplo piezas de automóvil, barcos, anclaje químico, techado, construcción, envases, re-revestimiento, tubos, tanques, soldados, y aspas de molinos de viento.

- 5 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 para 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.
- 10 La invención se demuestra 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 está restringida a las realizaciones específicas que se muestran en los ejemplos.

Síntesis de Resinas Estándar

- 15 Los dioles, ácidos y/o anhídridos dicarboxílicos, inhibidor opcional y catalizador se cargaron en un reactor equipado 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 del reactor se mantuvo a 200°C hasta que cesó la destilación de agua. Se retiró la columna de relleno y la mezcla se mantuvo a presión reducida hasta que el índice de acidez alcanzó un valor inferior a 50 mg KOH/g resina. A continuación se redujo el vacío con gas inerte, y la mezcla se enfrió a 130°C o temperatura inferior. De este modo se obtuvieron resinas UP sólidas. A continuación, la resina sólida se disolvió en un diluyente reactivo a temperaturas inferiores a 80°C.
- 20

Monitorización del Curado

El curado se monitorizó por medio de equipo estándar de tiempo de gel. Esto tiene por objeto significar que tanto el tiempo de gel (T_{gel} o $T_{25 \rightarrow 35^\circ C}$) como el tiempo máximo (T_{peak} o $T_{25 \rightarrow peak}$) se determinaron por medidas de la exotermia conforme al método de DIN 16945 cuando la resina se curó con el peróxido indicado.

- 25 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 coladas se retiraron del molde y se sometieron a post-curado utilizando 24 horas a 60°C seguido por 24 horas a 80°C.

- 30 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 Physica.

La dureza Barcol se determinó conforme a DIN EN59.

Materiales

El ácido itacónico de base biológica, obtenido a partir de maíz, se obtuvo comercialmente de Quingdao Langyatai.

- 35 El 1,3-propanodiol de base biológica, obtenido por un proceso de fermentación a partir de maíz, se obtuvo comercialmente de DuPont Tate & Lile.

La isosorbida de base biológica, obtenida de maíz, se obtuvo comercialmente de Roquette.

El 1,2-propilen-glicol se obtuvo comercialmente de BASF.

El anhídrido maleico se obtuvo comercialmente de DSM Fine Chemicals.

- 40 La 2-metilhidroquinona se obtuvo comercialmente de Aldrich.

Ejemplo 1 y experimentos comparativos A-C

Las resinas se prepararon por el procedimiento estándar de síntesis con los ingredientes enumerados en la Tabla 1. Las resinas se curaron utilizando 0,5% de una solución de cobalto (NL-49P) seguido por 2% de Trigonox 44B como peróxido. El curado se monitorizó con el equipo de tiempo de gel.

45

Tabla 1

	Ejemplo1	Comp A	Comp B	Comp C
Ácido itacónico (g)	732	732		
Anhídrido maleico (g)			640	640
1,2-Propilenglicol (g)		471		471
1,3-Propanodiol (g)	471		471	
2-Metilhidroquinona	500 ppm	500	500	500
Índice de acidez de la resina (mg KOH/g resina)	44	43	31,2	43
Diluyente reactivo	Estireno	Estireno	Estireno	Estireno
Sólidos (%)	65	65	65	65
Viscosidad @23°C (mPa.s)	669	840	Sólido	1200
Tiempo de gel (min)	320	135	Nd	36
Tiempo pico (min)	334	151	Nd	42
Temperatura pico (°C)	143	135	Nd	185
Resistencia a la tracción (MPa)	63	77		64
Módulo de tracción (GPa)	2,9	3,6		3,6
Elongación a la rotura (%)	3,1	2,9		2,1
Resistencia a la flexión (MPa)	90	105		108
Módulo de flexión (GPa)	2,8	3,5		3,7
HDT (°C)	105	97		109
Dureza Barcol	43	43		44

Nd = no determinado dado que se obtuvo una mezcla solidificada a partir de la resina. La pieza colada correspondiente exhibía claramente heterogeneidad y era un material inadecuado para la construcción propuesta.

- 5 La Tabla 1 muestra claramente que puede obtenerse una resina con una HDT similar y una viscosidad menor utilizando una mezcla de itaconato y 1,3-propanodiol. Esto es sumamente sorprendente, considerando el hecho de que la utilización de 1,3-propanodiol en combinación con anhídrido maleico daba como resultado una mezcla solidificada que no era aplicable, mientras que la utilización de ácido itacónico en combinación con 1,2-propilen-glicol daba como resultado una disminución de la HDT. Adicionalmente, se obtiene una mayor elongación en el Ejemplo 1.
- 10 Así pues, sólo la combinación conforme a la invención produce la combinación muy adecuada de elongación de rotura, viscosidad baja y estabilidad térmica.

Ejemplos 2 y 3

- Se prepararon resinas por el procedimiento estándar de síntesis con los ingredientes enumerados en la Tabla 2. Las resinas se curaron utilizando 0,5% de una solución de cobalto (NL-49P) seguida por 2% de Trigonox 44B como peróxido. El curado se monitorizó con el equipo de tiempo de gel.
- 15

Tabla 2

	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Ácido itacónico (g)	732	732
1,2-Propilenglicol (g)	47	235,5
1,3-Propanodiol (g)	424	235,5
2-Metilhidroquinona	500 ppm	500 ppm
Índice de acidez de la resina (mg KOH/g resina)	48	31
Diluyente reactivo	Estireno	Estireno
Sólidos (%)	65	65
Viscosidad @23°C (mPa.s)	687	784
Tiempo de gel (min)	137	164
Tiempo pico (min)	157	177
Temperatura pico (°C)	131	145
Resistencia a la tracción (MPa)	61	64
Módulo de tracción (GPa)	3,1	3,3
Elongación a la rotura (%)	2,5	2,5
Resistencia a la flexión (MPa)	117	114
Módulo de flexión (GPa)	3,1	3,5
HDT (°C)	108	104
Dureza Barcol	49	42

Estos experimentos demuestran claramente que pueden utilizarse mezclas de materiales de partida al igual que mezclas de dioles conforme a la invención.

5 Ejemplos 4 y 5

Una resina preparada conforme al procedimiento de síntesis del Ejemplo 1 se diluyó como una mezcla de estireno e itaconato de dimetilo (ratio 25/10) y con dimetacrilato de butanodiol respectivamente hasta un contenido de sólidos de 65%. Los resultados del curado utilizando 0,5% de una solución de cobalto (NL-49P) seguido por 2% de Trigonox 44B como peróxido fueron como sigue:

10 Mezcla Sty/DMI: tiempo de gel = 75 min, tiempo pico 94 min y temperatura pico 113°C.

BDDMA: tiempo de gel = 132 min, tiempo pico 159 min y temperatura pico 60°C.

Estos ejemplos demuestran que pueden utilizarse diversos diluyentes reactivos. Adicionalmente, la dilución con metacrilatos muestra también que pueden obtenerse composiciones de resina exentas de estireno conforme a la invención.

15 Ejemplo 6

Se preparó una resina utilizando el procedimiento estándar de síntesis con empleo de 429,3 g de ácido itacónico, 117,4 g de 1,2-propilen-glicol, 117,4 g de 1,3-propanodiol y 79,6 g de isosorbida. Después de dilución en estireno hasta un contenido de sólidos de 65%, la resina se curó utilizando 0,5% de una solución de cobalto (NL-49P)

seguido por 2% de Trigonox 44B como peróxido. La viscosidad a 23°C de la resina diluida era 1700 mPa.s. El curado se monitorizó con el equipo de tiempo de gel, dando como resultado un tiempo de gel de 32 min, un tiempo pico de 40 min y una exotermia pico de 153°C. La HDT del objeto curado era 105°C.

5 Este ejemplo muestra claramente que pueden emplearse también otros dioles en combinación con 1,3-propanodiol y ácido itacónico.

Ejemplo 7

10 Se preparó una resina utilizando el procedimiento estándar de síntesis con empleo de 429,3 g de ácido itacónico, 234,8 g de 1,3-propanodiol y 79,6 g de isosorbida. Después de dilución en estireno a un contenido de sólidos de 65%, la resina se curó empleando 0,5% de una solución de cobalto (NL-49P) seguida por 2% de Trigonox 44B como peróxido. La viscosidad a 23°C de la resina diluida era 1250 mPa.s. El curado se monitorizó con el equipo de tiempo de gel. Las características de curado resultantes son: un tiempo de gel de 292 min, un tiempo pico de 305 min y una exotermia pico de 135°C. La HDT del objeto curado era 109°C.

15 Los Ejemplos 6 y 7 muestran claramente que pueden emplearse también otros dioles en combinación con 1,3-propanodiol y ácido itacónico. Adicionalmente, estos ejemplos muestran que puede aplicarse isosorbida, que es otro diol de base no fósil, en combinación con ácido itacónico y 1,3-propanodiol.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina que comprende resina poliéster insaturada y un diluyente reactivo, en donde el poliéster insaturado comprende componentes básicos de 1,3-propanodiol y componentes básicos de ácido dicarboxílico insaturado C5-C10.
- 5 2. Composición de resina conforme a la reivindicación 1, en donde se utiliza ácido o anhídrido itacónico para los componentes básicos de ácido dicarboxílico insaturado C5.
3. Composición de resina conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde al menos parte del ácido o anhídrido itacónico se deriva de una fuente no fósil y/o al menos parte del 1,3-propanodiol se deriva de una fuente no fósil.
- 10 4. Composición de resina conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la cantidad molar de 1,3-propanodiol es al menos 10% con relación a la cantidad total de dioles.
5. Composición de resina conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde al menos 25% en peso de los componentes básicos de ácido dicarboxílico insaturado del poliéster insaturado son componentes básicos de ácido itacónico.
- 15 6. Composición de resina conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el poliéster insaturado se fabrica por policondensación de 1,3-propanodiol y ácido y/o anhídrido dicarboxílico insaturado C5-C10, y opcionalmente otros componentes básicos seleccionados de otros dioles y/o polioles, otros ácidos y/o anhídridos dicarboxílicos insaturados, ácidos y/o anhídridos dicarboxílicos saturados alifáticos, y/o ácidos y/o anhídridos dicarboxílicos saturados aromáticos.
- 20 7. Composición de resina conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el poliéster insaturado se fabrica por policondensación de 1,3-propanodiol y ácido y/o anhídrido dicarboxílico insaturado C5-C10, y opcionalmente otros componentes básicos seleccionados de otros dioles y/u otros ácidos o anhídridos.
8. Composición de resina conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el poliéster insaturado se fabrica por policondensación de 1,3-propanodiol, 1,2-propilen-glicol y ácido y/o anhídrido dicarboxílico insaturado C5-C10, y opcionalmente otros componentes básicos seleccionados de otros dioles y/u otros ácidos o anhídridos.
- 25 9. Composición de resina conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la composición comprende estireno, itaconato de dimetilo y/o un compuesto que contiene metacrilato como diluyente reactivo.
10. Objeto o pieza estructural curado(a) obtenido(a) por curado de una composición de resina conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1-9 con un iniciador.
- 30 11. Objeto o pieza estructural curado(a) conforme a la reivindicación 10, en donde el iniciador comprende un peróxido.
12. Un objeto o pieza estructural curado(a) conforme a la reivindicación 10 ó 11, en donde el curado se efectúa por moldeo de compresión.
- 35 13. Uso del objeto o pieza estructural curado(a) conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 10-12 en piezas de automóvil, barcos, anclaje químico, techados, construcción, envases, re-revestimiento, tubos, tanques, solados o aspas de molinos de viento.
14. Composición de recubrimiento en polvo que comprende una composición de resina conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.