

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 490**

51 Int. Cl.:

C08F 218/08 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2010 E 10706673 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2406295**

54 Título: **Utilización de copolímeros de ésteres vinílicos como aditivos de bajo perfil (LPA)**

30 Prioridad:

11.03.2009 DE 102009001498

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

02.10.2013

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**HASHEMZADEH, ABDULMAJID y
ZARKA, MICHAEL TOBIAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 424 490 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

Utilización de copolímeros de ésteres vinílicos como aditivos de bajo perfil (LPA)

El invento se refiere a la utilización de unos copolímeros de ésteres vinílicos como aditivos de bajo perfil (LPA, acrónimo de Low Profile Additive), a unos procedimientos para la preparación de unas composiciones de polímeros reticulables por radicales, así como a unas piezas constructivas constituidas por materiales compuestos.

Para la producción de piezas constructivas constituidas por materiales compuestos se emplean con frecuencia unas composiciones de polímeros reticulables por radicales, constituidas sobre la base de, por ejemplo, resinas de poliésteres insaturados (resinas UP). Las resinas de poliésteres insaturados son obtenibles por medio de una policondensación de unos ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos con unos polioles. Las composiciones de polímeros reticulables por radicales contienen por lo demás unos monómeros con grupos etilénicamente insaturados, en general estireno. El estireno es añadido, por ejemplo, a la composición de un polímero reticulable por radicales, con el fin de disolver al polímero reticulable y con el fin de asegurar que la composición de polímero reticulable por radicales sea una masa capa de fluir. Como otros componentes, las composiciones de polímeros reticulables por radicales contienen con frecuencia todavía unos materiales fibrosos, tales como fibras de vidrio, fibras de carbono o unas correspondientes esterillas fibrosas (del inglés Fiber Reinforced Plastic composites, con el acrónimo de FPR composites = materiales compuestos a base de plásticos reforzados con fibras), que conducen a un refuerzo de las piezas constructivas constituidas por materiales compuestos, obtenibles por endurecimiento de las composiciones de polímeros reticulables por radicales.

Un problema, que se plantea al realizar la elaboración de tales composiciones de polímeros reticulables por radicales para dar unas piezas constructivas constituidas por materiales compuestos, es la contracción de volumen durante el endurecimiento de la composición de polímero. Con el fin de reducir la contracción al realizar el endurecimiento, se añaden a las composiciones de polímeros reticulables por radicales, por lo tanto, los denominados aditivos de bajo perfil. Los aditivos de bajo perfil reducen la contracción al realizar el endurecimiento, descomponen las tensiones propias, disminuyen la formación de microgrietas, y facilitan el respeto de las tolerancias de producción.

En el caso de los LPA se trata usualmente de unos homo- y copolímeros termoplásticos de poliestireno, poli(metacrilato de metilo) o poli(acetato de vinilo), que se emplean en forma de resinas sólidas. Así, por ejemplo, en el documento de patente de los EE.UU. US-A 3718714 o en el documento de solicitud de patente alemana DE-A 102006019686 se recomiendan unos copolímeros constituidos sobre la base de acetato de vinilo y unos ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados como LPA para la producción de piezas constructivas constituidas por materiales compuestos sobre la base de unas resinas de poliésteres insaturados. El documento de solicitud de patente europea EP-A 0075765 recomienda, para la producción de piezas constructivas constituidas por materiales compuestos, unas composiciones de polímeros reticulables por radicales, que como LPA contienen unos polímeros constituidos sobre la base de acetato de vinilo o respectivamente de acrilatos de alquilo y adicionalmente unos ésteres de ácidos grasos etilénicamente insaturados.

El documento EP-A 0337931 describe un LPA en forma de un polvo polimérico redispersable constituido sobre la base de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos Versáticos para la producción de piezas constructivas constituidas por materiales compuestos, a bajas temperaturas.

Los copolímeros de poli(ésteres vinílicos) habituales hasta ahora como LPA dan lugar, en comparación con un poliestireno y un poli(metacrilato de metilo), ciertamente en la mayor parte de los casos un gran efecto contra la contracción, pero no pueden satisfacer en lo que se refiere a la pigmentación. Por el concepto de una buena pigmentación se entiende el hecho de que al realizar el endurecimiento de unas composiciones de polímeros endurecibles por radicales, que contienen pigmentos, se obtienen unas piezas constructivas constituidas por materiales compuestos con una imagen coloreada uniformemente; es decir que los pigmentos están distribuidos uniformemente en ellas. Al contrario de esto, en el caso de una mala pigmentación, los pigmentos están distribuidos irregularmente en las piezas constructivas constituidas por materiales compuestos y aparece un denominado efecto de mármol.

Para que los LPA puedan desarrollar su efecto en las composiciones de polímeros endurecibles por radicales, los LPA deben de presentarse en una forma disuelta. De manera desventajosa, la disolución de los LPA habituales dura mucho tiempo. Por lo tanto, los LPA, de un modo habitual, en primer lugar son disueltos en estireno en una etapa de procedimiento que dedica mucho tiempo, realizada por separado, y luego, en esta forma, son incorporados en las composiciones de polímeros endurecibles por radicales. Otro problema más lo constituye el almacenamiento de las soluciones en estireno que contienen LPA, puesto que tales soluciones tienen tendencia a la polimerización incontrolada y adicionalmente se tienen que adoptar medidas técnicas para la evitación de la polimerización prematura.

5 Ante este antecedente, subsistía la misión de poner a disposición unos aditivos de bajo perfil (LPA) en forma de materiales sólidos, que se puedan emplear sin costosas etapas de procedimiento para la disolución con el fin de producir piezas constructivas constituidas por materiales compuestos y en tal caso conduzcan a un gran efecto contra la contracción y además de esto conduzcan a una buena pigmentación de las piezas constructivas constituidas por materiales compuestos.

10 De modo sorprendente, el problema planteado por esta misión se resolvió empleando como LPA unos copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de unos polvos poliméricos. Estos polvos son capaces de corrimiento así como resistentes al apelmazamiento y se pueden incorporar con facilidad en unas composiciones de polímeros endurecibles por radicales. Los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno en forma de resinas sólidas son, por el contrario, en general pegajosos y tienen tendencia al apelmazamiento.

Es objeto del invento la utilización de unos copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de polvos poliméricos, como aditivos de bajo perfil (LPA).

15 Los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno se pueden obtener mediante una polimerización iniciada por radicales de
 a) uno o varios ésteres vinílicos, y
 b) etileno, y eventualmente
 c) uno o varios otros comonómeros etilénicamente insaturados.

20 El etileno b) es empleado para la preparación de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, de manera preferida en una proporción de 5 a 70 % en peso, de manera especialmente preferida en una proporción de 10 a 50 % en peso, y de una manera sumamente preferida en una proporción de 15 a 40 % en peso, en cada caso referida a la masa global de los monómeros empleados en total para la preparación de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno.

25 Unos apropiados ésteres vinílicos a) son por ejemplo unos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 hasta 15 átomos de C. Unos ésteres vinílicos preferidos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etil-hexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metil-vinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa con 5 hasta 13 átomos de C, por ejemplo VeoVa9R o VeoVa10R (nombres comerciales de la entidad Shell). Se prefiere especialmente el acetato de vinilo.

30 Los ésteres vinílicos a) se emplean para la preparación de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno de manera preferida en una proporción de 30 a 95 % en peso, de manera especialmente preferida en una proporción de 50 a 90 % en peso, y de manera sumamente preferida en una proporción de 60 a 95 % en peso, en cada caso referida a la masa global de los monómeros empleados en total para la preparación de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno.

35 Como comonómeros c) se pueden escoger uno o varios monómeros tomados del conjunto que comprende ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico de ácidos carboxílicos con alcoholes no ramificados o ramificados con 1 hasta 15 átomos de C, silanos etilénicamente insaturados, compuestos vinil-aromáticos, halogenuros de vinilo, compuestos diénicos y olefinas diferentes del etileno.

40 Unos preferidos ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de norbornilo y acrilato de hidroxietilo. Se prefieren especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de hidroxietilo y acrilato de 2-etil-hexilo.

Unos/as preferidos/as compuestos diénicos u olefinas diferentes de etileno son propileno y 1,3-butadieno. Unos preferidos compuestos vinil-aromáticos son estireno y vinil-tolueno. Un preferido halogenuro de vinilo es cloruro de vinilo.

45 Los comonómeros c) se emplean para la preparación de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno de manera preferida en una proporción de 0 a 45 % en peso, de manera especialmente preferida en una proporción de 0 a 10 % en peso, referida a la masa global de los monómeros empleados en total para la preparación de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno.

50 Eventualmente, se puede copolimerizar todavía de 0,05 a 5 % en peso, de manera preferida de 1 a 2 % en peso, referido al peso global de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, de unos monómeros auxiliares. Ejemplos de estos monómeros auxiliares son unos ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, de manera preferida ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico o ácido fumárico, ácido maleico, unos nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, de manera preferida acrilonitrilo, mono- y diésteres del ácido fumárico y del ácido maleico tales como los ésteres dietílicos y diisopropílicos, así como anhídrido de ácido maleico, unos ácidos

sulfónicos etilénicamente insaturados o respectivamente sus sales, de manera preferida ácido vinilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico.

5 Ejemplos de unos preferidos copolímeros de ésteres vinílicos y etileno son unos copolímeros de uno o varios ésteres vinílicos con etileno, unos copolímeros de uno o varios ésteres vinílicos con etileno y con uno o varios ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico, unos copolímeros de uno o varios ésteres vinílicos con etileno y con uno o varios ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, y unos copolímeros de uno o varios ésteres vinílicos con etileno y cloruro de vinilo.

10 Se prefieren especialmente unos copolímeros de acetato de vinilo con 15 a 40 % en peso de etileno; unos copolímeros de acetato de vinilo con 5 a 30 % en peso de etileno y con 1 a 50 % en peso de uno o varios otros ésteres vinílicos, diferentes del acetato de vinilo; unos copolímeros de acetato de vinilo con 5 a 30 % en peso de etileno y con 1 a 45 % en peso de uno o varios ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico; unos copolímeros de acetato de vinilo con 5 a 30 % en peso de etileno y con 1 a 25 % en peso de unos o varios otros ésteres vinílicos, diferentes del acetato de vinilo, y con 1 a 45 % en peso de uno o varios ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico; unos copolímeros de acetato de vinilo con 1 a 30 % en peso de etileno y con 1 a 45 % en peso de uno o varios ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados; pudiendo contener los copolímeros en cada caso todavía los mencionados monómeros auxiliares en las proporciones mencionadas, y sumándose los datos en % en peso en cada caso hasta llegar a 100 % en peso.

20 Mediante la elección de los monómeros o respectivamente mediante la elección de las proporciones en peso de los comonomeros, resultan unos copolímeros de ésteres vinílicos y etileno con la deseada temperatura de transición vítrea T_g . La temperatura de transición vítrea T_g de los copolímeros puede ser determinada de un modo conocido mediante una calorimetría de barrido diferencial (DSC, acrónimo de Differential Scanning Calorimetry). La T_g se puede calcular de antemano de modo aproximado también mediante la ecuación de Fox. De acuerdo con Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) se realiza que: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, representando x_n la fracción de masa (en % en peso/100) del monómero n , y T_{gn} la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero n . Los valores de la T_g para ciertos homopolímeros se exponen en el Polymer Handbook (manual de polímeros) 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

30 La preparación de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno se efectúa en un medio acuoso y de manera preferida de acuerdo con el procedimiento de polimerización en emulsión o en suspensión - tal como se describe por ejemplo en el documento DE-A 102006007282. Los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno resultan en este caso en forma de dispersiones acuosas. En el caso de la polimerización se pueden emplear los habituales coloides protectores y/o emulsionantes, como se describen en el documento DE-A 102006007282. Se prefieren como coloides protectores unos poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados o totalmente saponificados con un grado de hidrólisis de 80 a 100 % en moles, en particular unos poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados con un grado de hidrólisis de 80 a 94 % en moles y con una viscosidad según Höppler, medida en una solución acuosa al 4 % en peso, de 1 a 30 mPas (método según Höppler a 20°C, norma DIN 53015). Los mencionados coloides protectores son accesibles mediante unos procedimientos conocidos para un experto en la especialidad y se añaden en general en una proporción de en total 1 a 20 % en peso, referida al peso global de los monómeros, al realizar la polimerización.

40 Los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno en forma de dispersiones acuosas se pueden transformar, de acuerdo con unos habituales procedimientos de desecación, en unos polvos correspondientes. En este caso, por regla general, un agente auxiliar de la desecación se emplea en una proporción total de 3 a 30 % en peso, de manera preferida de 5 a 20 % en peso, referida a los componentes poliméricos de la dispersión. Como agentes auxiliares de la desecación se prefieren los poli(alcoholes vinílicos) antes mencionados.

45 La temperatura de transición vítrea T_g de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno está situada de manera preferida entre -40°C y + 30°C, de manera especialmente preferida entre -40°C y + 5°C. El diámetro medio de partículas de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de polvos poliméricos, está situado de manera preferida entre 0,1 y 500 micrómetros, de manera especialmente preferida entre 1 y 200 micrómetros (la determinación se efectúa de acuerdo con Coulter).

50 Otro objeto del invento lo constituyen unas composiciones de polímeros reticulables por radicales, que contienen uno o varios polímeros reticulables por radicales, uno o varios monómeros etilénicamente insaturados (monómeros reactivos) y eventualmente unos agentes iniciadores, eventualmente unos materiales de carga así como eventualmente otros aditivos, las cuales se caracterizan por que adicionalmente están contenidos uno o varios copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de polvos poliméricos.

55 Como los monómeros reactivos son apropiados, preferidos o respectivamente preferidos de manera especial por ejemplo los mismos monómeros que también son apropiados, preferidos o respectivamente preferidos de manera especial para la preparación de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno. Unos monómeros reactivos preferidos de manera muy especial son estireno, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, diacrilato de di(propilenglicol),

triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de pentaeritritol y acrilato de butilo. El monómero reactivo preferido en sumo grado es estireno.

Unos preferidos polímeros reticulables por radicales son unas resinas de poliésteres insaturados o resinas de ésteres vinílicos.

- 5 Las resinas de poliésteres insaturados son unos productos de reacción de uno o varios ácidos dicarboxílicos o de uno o varios anhídridos de ácidos dicarboxílicos con uno o varios polioles. La preparación de las resinas de poliésteres insaturados es conocida para un experto en la especialidad.

10 Las resinas de ésteres vinílicos son unos productos de reacción, que resultan mediante unas reacciones de poliadición o unas reacciones de esterificación de derivados de fenoles y de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados o anhídridos de ácidos dicarboxílicos con 3 hasta 20 átomos de carbono, tales como por ejemplo ácidos acrílicos o ácidos metacrílicos. Unos preferidos derivados de fenoles son bisfenol A y una novolaca de fenol. La preparación de las resinas de ésteres vinílicos es conocida para un experto en la especialidad.

15 Unos apropiados agentes iniciadores son, por ejemplo, perbenzoato de t-butilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, peroxi-pivalato de t-butilo, peroxi-neodecanoato de t-butilo, peróxido de dibenzoilo, peroxi-pivalato de t-amilo, peroxi-dicarbonato de di-(2-etil-hexilo), 1,1-bis(t-butil-peroxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, peroxi-dicarbonato de di-(4-t-butil-ciclohexilo), azo-bis(isobutironitrilo), o también unos agentes fotoiniciadores, tales como benzofenona, isopropil-tioxantona, unos benzilos (1,2 dicetonas), unas hidroxil-alquil-cetonas, unas α -amino-cetonas y unos cetales de benzilos.

20 Unos materiales de carga apropiados son, por ejemplo, talco, hidróxido de aluminio, caolín, carbonato de calcio, dolomita, bolas de vidrio o fibras de vidrio, cuarzo, óxido de aluminio o sulfato de bario.

25 Las composiciones de polímeros reticulables por radicales contienen de manera preferida de 30 a 60 partes en peso de unos polímeros reticulables por radicales, de 5 a 40 partes en peso de unos copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de polvos poliméricos, de 30 a 160 partes en peso de unos monómeros reactivos, eventualmente de 0,5 a 2 partes en peso de unos agentes iniciadores, eventualmente de unos materiales de carga tales como de 50 a 350 partes en peso de carbonato de calcio, unos materiales de refuerzo tales como de 25 a 450 partes en peso de fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de carbono, eventualmente otros aditivos tales como de 0,5 a 3 partes en peso de un agente de desmoldeo, por ejemplo estearato de zinc, así como eventualmente otros materiales aditivos, por ejemplo pigmentos, agentes espesantes y aditivos ignifugantes.

30 Otro objeto más del invento son unos procedimientos para la preparación de las composiciones de polímeros reticulables por radicales mediante mezcladura de uno o varios polímeros reticulables por radicales, de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados (monómeros reactivos) y eventualmente de unos agentes iniciadores, eventualmente de unos materiales de carga, eventualmente de unos materiales de refuerzo, así como eventualmente de otros/as aditivos o adiciones, que se caracterizan por que adicionalmente se añaden a la mezcla
35 uno o varios copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de unos polvos poliméricos.

40 Los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de unos polvos poliméricos se pueden mezclar de un modo arbitrario con los otros componentes de las composiciones de polímeros reticulables por radicales. Por ejemplo, los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno se pueden disolver, emulsionar o dispersar en unos monómeros reactivos, y en esta forma mezclar con los otros componentes de las composiciones de polímeros reticulables por radicales. Los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno se mezclan de manera preferida con los polímeros reticulables por radicales, con los monómeros reactivos y eventualmente con otros componentes, líquidos o disueltos, de las composiciones de polímeros reticulables por radicales, y a continuación se
45 mezclan con los restantes componentes sólidos de las composiciones de polímeros reticulables por radicales, tales como por ejemplo unos materiales de carga o materiales de refuerzo. Alternativamente, se puede añadir también en primer lugar una pasta líquida constituida por unos polímeros reticulables por radicales, por unos monómeros reactivos y eventualmente por otros componentes de las composiciones de polímeros reticulables por radicales, a las que a continuación se les añaden unos copolímeros de ésteres vinílicos y etileno así como eventualmente las restantes proporciones de los restantes componentes de las composiciones de polímeros reticulables por radicales.

50 La mezcladura de los componentes para la preparación de las composiciones de polímeros reticulables por radicales se puede efectuar mediante empleo de los habituales dispositivos conocidos para un experto en la especialidad, tales como, por ejemplo, reactores, recipientes con sistemas de agitación o mezcladores, y agitadores, tales como por ejemplo agitadores de paletas, de ancla o de paletas laminares.

Otro objeto del invento son unas piezas constructivas constituidas por materiales compuestos obtenibles por endurecimiento de las composiciones de polímeros reticulables por radicales.

5 El endurecimiento de las composiciones de polímeros reticulables por radicales se efectúa de manera preferida a unas temperaturas de $\geq 0^{\circ}\text{C}$, de manera especialmente preferida de 20 a 200°C y de manera sumamente preferida de 20 a 165°C . De manera preferida, el endurecimiento se efectúa en presencia de uno o varios agentes iniciadores mediante una polimerización iniciada por radicales. Eventualmente, las composiciones de polímeros reticulables por radicales son prensadas, al endurecer a la respectiva temperatura, mediando uso de unas presiones de ≥ 1 mbar, de manera especialmente preferida de 1 a 200.000 mbar y de manera sumamente preferida de 1.000 a 200.000 mbar.

10 Las piezas constructivas constituidas por materiales compuestos se pueden obtener de acuerdo con todos los procedimientos habituales de producción a partir de las composiciones de polímeros reticulables por radicales, tal como por ejemplo mediante la tecnología de composiciones de moldeo de láminas (SMC, acrónimo de Sheet Molding Compound), la tecnología de moldeo a granel (BMC, acrónimo de Bulk Molding Compound), la de moldeo por transferencia de una resina (RTM, acrónimo de Resin Transfer Molding) o la de moldeo por inyección de una resina (RIM, acrónimo de Resin Injection Molding).

15 De manera preferida las piezas constructivas constituidas por materiales compuestos se producen mediante la tecnología de BMC (composición de moldeo a granel) o la tecnología de SMC (composiciones de moldeo de láminas).

20 En el caso del procedimiento BMC las soluciones de los polímeros reticulables por radicales en un monómero reactivo y los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno y eventualmente los otros componentes, tales como el agente iniciador, el material de carga, el agente de desmoldeo u otros polímeros o materiales aditivos se mezclan para dar una masa pastosa, después de esto se añaden a la mezcla eventualmente fibras de vidrio, y a continuación las composiciones de polímeros reticulables por radicales, obtenidas de esta manera, se endurecen mediando uso de una presión y una temperatura para dar la pieza constructiva constituida por un material compuesto. Por ejemplo, con esta técnica se producen reflectores para faros de vehículos automóviles.

25 En el caso del procedimiento SMC se produce, de una manera análoga a la del procedimiento BMC, una masa pastosa constituida a base de polímeros reticulables por radicales en un monómero reactivo, de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, del catalizador de reticulación, del material de carga, del agente de desmoldeo así como eventualmente de otros materiales aditivos, que es aplicada sobre dos láminas de soporte. A continuación se esparcen sobre una de las dos capas unos cordones (rovings) cortados de fibras de vidrio y finalmente ambas
30 láminas de soporte se reúnen una con otra, de manera tal que las capas producidas entran en contacto entre sí. Sigue una compactación mediante un sistema de rodillos. La resultante composición laminar plana de SMC es luego enrollada y almacenada por lo menos durante tres días en unas condiciones definidas, lo cual se designa como una maduración. Finalmente, el emparedado laminar plano de la lámina se retira, se corta en trozos y se conforma mediante uso de una presión y una temperatura para dar unas piezas moldeadas. Las piezas moldeadas que se
35 producen mediante esta técnica, se emplean por ejemplo como puertas de maleteros de vehículos automóviles.

Los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de polvos poliméricos, dan lugar, en el caso de su empleo como LPA, a un muy fuerte efecto contra la contracción, y conducen en este caso igualmente a una muy buena pigmentación de las piezas constructivas constituidas por materiales compuestos. Por lo demás, los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en
40 forma de polvos poliméricos, son estables en almacenamiento y se pueden disolver, emulsionar o dispersar muy rápidamente. A este respecto, los LPA de acuerdo con el invento son superiores en particular frente a los LPA en forma de resinas sólidas. A causa del contenido de etileno de los LPA conformes al invento, unas piezas constructivas constituidas por materiales compuestos, producidas conforme al invento, son provistas también de unas propiedades repelentes del agua, lo cual repercute positivamente sobre la estabilidad frente al envejecimiento de las piezas constructivas constituidas por materiales compuestos. Las piezas constructivas constituidas por
45 materiales compuestos, conformes al invento, muestran también unas muy buenas propiedades mecánicas, por ejemplo resistencias a la flexión y módulos de elasticidad a la flexión. Esto era sorprendente, en particular también por el motivo de que los LPA de acuerdo con el invento, a causa de su contenido de etileno, están plastificados internamente y como consecuencia de ello hubiera tenido que temerse un empeoramiento de las propiedades mecánicas de las piezas constructivas constituidas por materiales compuestos, producidas con ellos.
50

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación adicional del invento, sin restringir a éste de ninguna de las maneras.

Preparación de aditivos de bajo perfil (LPA):

LPA 1:

5 Se secó por atomización una dispersión acuosa, estabilizada con un poli(alcohol vinílico), de un copolímero de acetato de vinilo y etileno (con 80 % en peso de acetato de vinilo y 20 % en peso de etileno, en cada caso referido al peso global del copolímero; una Tg de -7°C; y 12 % en peso de un poli(alcohol vinílico), referido a la proporción total de materiales sólidos de la dispersión). El tamaño medio de granos del polvo obtenido de esta manera fue de 120 µm (determinación de acuerdo con Coulter; con el aparato: Beckmann-Coulter LS 100Q).

V-LPA 2:

10 Se secó por atomización una dispersión acuosa, estabilizada con un poli(alcohol vinílico), de un copolímero de acetato de vinilo y *Veova10* (con 80 % en peso de acetato de vinilo y 20 % en peso de *Veova10*, en cada caso referido al peso global del copolímero; una Tg de 30°C; y 12 % en peso de un poli(alcohol vinílico), referido a la proporción total de materiales sólidos de la dispersión). El tamaño medio de granos del polvo obtenido de esta manera fue de 120 µm (determinación de acuerdo con Coulter; con el aparato: Beckmann-Coulter LS 100Q).

Producción de piezas constructivas constituidas por materiales compuestos:

15 En primer lugar se mezclaron previamente la resina UP y todos los aditivos (véase la Tabla) exceptuando a las fibras de vidrio y al material de carga (carbonato de calcio), con un aparato disolvedor en un recipiente durante 2 minutos (para dar una pasta de resina). En una segunda etapa, esta pasta de resina se mezcló en una pequeña amasadora de laboratorio con las fibras de vidrio y con el carbonato de calcio. El período de tiempo de amasadura se hizo variar entre 5 y 15 minutos (véase la Tabla 2).

20 La composición de BMC (composición de moldeo a granel) se envasó entonces con unas apropiadas láminas de un modo estanco al estireno y se almacenó durante 2 días a 23°C (período de tiempo de maduración) y a continuación se introdujo en una prensa de Wickert (condiciones de prensado: 3 minutos, 160°C, fuerza de prensado 730 KN, espesor de las placas 3 mm).

Tabla 1

Componentes	Ej.C. 1	Ej.C. 2	Ej.C. 3	Ej.C. 4	Ej. 5
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Palapreg P 18-21 (resina UP) ^{a)}	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5
Negro de carbono CC Russ 9257-45 (pigmento)	10	10	10	10	10
C501 ^{b)} (al 35 % en peso en estireno)		14,5			
Palapreg P 814-01 ^{c)}			15		
V-LPA 2				5	
LPA 1					5
Estireno	24,38	8,5	8	18	18
Peróxido (Trigonox C)	1	1	1	1	1
Peróxido (Trigonox 21)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Aditivo BYK 9010	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Luvato MK 35 (catalizador)	3	3	3	3	3
Estearato de calcio (agente de deslizamiento)	4	4	4	4	4
PBQ ^{d)} (agente inhibidor)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Millicarb OG (material de carga)	300	300	300	300	300
Hidroquinona (estabilizador)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Owens Corning 163D-14C (longitud 4 mm) (fibras de vidrio)	45	45	45	45	45

a) nombre comercial de la entidad DSM

25 b) Vinnapas C501 (resina sólida constituida sobre la base de 99 % en peso de acetato de vinilo y 1 % en peso de ácido crotónico; nombre comercial de la entidad Wacker Polymers);

c) nombre comercial de la entidad DSM, solución al 33 % en peso de poliestireno en estireno^{b)};

d) p-hidroquinona en forma de una solución al 10 % en peso en metacrilato de metilo.

Ej.C = ejemplo comparativo; Ej. = ejemplo.

30 Las planchas pigmentadas de negro, obtenidas de esta manera, son ensayadas después de un enfriamiento a la temperatura ambiente, de la siguiente manera:

- para la caracterización de la propiedad mecánica se determinó el módulo E de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1425;

- valores de contracción (contracción lineal): la variación de volumen se determinó mediante una medición y se indicó en valores en tantos por ciento. Los valores con el prefijo menos indican que la pieza constructiva constituida por un material compuesto tenía un mayor tamaño que la forma original.
- la pigmentación se determinó de acuerdo con unos criterios de evaluación óptica (- = efecto de mármol, distribución irregular de los pigmentos; +++ = distribución homogénea de los pigmentos, sensación coloreada uniforme; los valores con + o respectivamente ++ indican unas correspondientes etapas intermedias).

Los resultados de los ensayos se exponen en la Tabla 2

Tabla 2: Ensayos:

Pieza constructiva constituida por un material compuesto	EjC 1	EjC 2	EjC 3	EjC 4	EjC 4	EjC 4	Ej. 5
Tiempo de amasadura (min)	5	5	5	5	15	5	15
Contracción lineal (%)	0,41	0,10	0,21	0,2	0,18	0,18	0,13
Pigmentación	+++	-	+++	-	+	++	+++
Módulo E [MPa]	12.584	14.219	14.300	14.001	14.022	14.011	14.221
Brillo ¹⁾	50	82	57	61	62	66	81
Onda larga ²⁾	12,0	1,8	3,3	3,5	2,5	2,8	1,8
Onda corta ²⁾	32,2	12,7	14,0	16,0	13,5	14,9	12,6

¹⁾ determinado con el aparato medidor Byk-Gardner micro-haze plus.

²⁾ determinado con el aparato medidor Byk-Gardner micro-wave scan.

- 10
- En el ejemplo comparativo EjC. 2 (con un copolímero de acetato de vinilo C 501 como LPA) se alcanzó ciertamente la contracción más baja, pero apareció un pronunciado efecto de mármol (distribución irregular del pigmento por morfología). En el ejemplo comparativo EjC. 3 (con un poliestireno como LPA) se consiguió ciertamente una buena pigmentación, pero la contracción lineal tenía una magnitud de más del doble que en el Ejemplo comparativo EjC. 2.
- 15
- Solamente en el Ejemplo conforme al invento Ej. 5 se consiguieron tanto una muy buena pigmentación como también una baja contracción. El Ejemplo 5 conforme al invento se distingue, además de ello, por una muy buena calidad de la superficie (bajos valores de onda corta y de onda larga: característica de una pequeña ondulación superficial) y por una superficie brillante. Los ejemplos comparativos EjC. 1, EjC. 3 y EjC. 4, por el contrario, no pueden satisfacer tampoco en lo que se refiere al brillo y a la calidad de la superficie. La pieza constructiva conforme al invento del Ej. 5 se distingue, frente a la pieza constructiva constituida por un material compuesto del EjC. 4, que contiene un copolímero de acetato de vinilo y VeoVa en forma de un polvo redispersable en agua como LPA, por una mejor pigmentación, por una mejor calidad de la superficie (brillo, onda corta o respectivamente onda larga y al mismo tiempo por una contracción más baja.
- 20

REIVINDICACIONES

1. Utilización de unos copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de polvos poliméricos, como aditivos de bajo perfil (LPA)
- 5 2. Utilización de unos copolímeros de ésteres vinílicos y etileno de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno son obtenibles mediante una polimerización iniciada por radicales de
a) uno o varios ésteres vinílicos, y
b) etileno, y eventualmente
c) uno o varios otros comonómeros etilénicamente insaturados.
- 10 3. Utilización de unos copolímeros de ésteres vinílicos y etileno de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno contienen de 5 a 70 % en peso de etileno b), referido a la masa global de los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno.
- 15 4. Utilización de unos copolímeros de ésteres vinílicos y etileno de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, caracterizada por que como ésteres vinílicos a) se emplean unos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 hasta 15 átomos de C.
- 20 5. Utilización de unos copolímeros de ésteres vinílicos y etileno de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada por que los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, son estabilizados en forma de polvos poliméricos con uno o varios coloides protectores o con uno o varios agentes emulsionantes.
- 25 6. Utilización de copolímeros de ésteres vinílicos y etileno de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de polvos poliméricos, tienen unos diámetros medios de partículas comprendidos entre 0,1 y 500 micrómetros (la determinación se efectúa de acuerdo con Coulter).
- 30 7. Composiciones de polímeros, reticulables por radicales, que contienen uno o varios polímeros reticulables por radicales, uno o varios monómeros etilénicamente insaturados (monómeros reactivos) y eventualmente unos agentes iniciadores, eventualmente unos materiales de carga, así como eventualmente otros aditivos, caracterizadas por que
35 están contenidos adicionalmente uno o varios copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de polvos poliméricos.
- 40 8. Composiciones de polímeros reticulables por radicales de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizadas por que como polímeros reticulables por radicales se emplean unas resinas de poliésteres insaturados o resinas de ésteres vinílicos.
- 45 9. Procedimiento para la producción de unas composiciones de polímero reticulables por radicales mediante mezcla de uno o varios polímeros reticulables por radicales, de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados (monómeros reactivos) y eventualmente de unos agentes iniciadores, eventualmente de unos materiales de carga, eventualmente de unos materiales de refuerzo así como eventualmente de otros/as aditivos o adiciones, caracterizado por que
adicionalmente se añaden a la mezcla uno o varios copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, estabilizados con coloides protectores, en forma de polvos poliméricos.
10. Piezas constructivas constituidas por materiales compuestos, obtenibles por endurecimiento de las composiciones de polímeros reticulables por radicales de acuerdo con la reivindicación 7 u 8.