

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 373**

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 10710042 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2411444**

54 Título: **Poliéster insaturado**

30 Prioridad:

25.03.2009 EP 09156130

25.03.2009 EP 09156131

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:

05.12.2014

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 2 524 373 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

Poliéster insaturado.

La presente invención se refiere a composiciones de resina, adecuadas para usar en la fabricación de partes estructurales, que comprenden (a) una resina de poliéster insaturada con un peso molecular M_n de al menos 750 Dalton y a lo sumo 5.000 Dalton y (b) diluyente reactivo.

Se sabe que las resinas de poliéster insaturadas son adecuadas para muchos fines 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, revestir incluye impregnar de fibra con composición de resina. Por lo tanto, la viscosidad de la composición de resina no debe ser demasiado alta en vista de la manipulación y el tiempo para la impregnación. Este hecho de que la viscosidad es muy importante también vale para otras muchas aplicaciones tales como anclaje químico, inyección, inyección a vacío, pero también los procedimientos de laminación simples como aplicaciones de moldes abiertos actúan mucho más suavemente con resinas de viscosidad inferior. Por consiguiente, hay una gran necesidad de métodos para reducir 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. Una manera de disminuir la viscosidad es añadir diluyente más reactivo, sin embargo, debido al menor contenido de resina en la composición de resina, esto da como resultado en general deterioro de las propiedades mecánicas de la composición de resina curada y esto puede dar como resultado un descenso de la estabilidad térmica y, por lo tanto, puede en general no ser aplicado.

Además, en vista del impacto ecológico, hay un gran deseo de fabricar poliésteres insaturados, que se puedan usar para fabricar partes estructurales, que comprendan bloques de construcción biológicos.

Se espera que el uso de monómeros a base de petróleo en la fabricación de productos de consumo se reduzca en los próximos años debido a la continua subida del precio del petróleo y la alta tasa de agotamiento de las reservas de petróleo conocidas. Esto, en relación con las estrictas regulaciones gubernamentales en todo el mundo sobre protección medioambiental contra la contaminación, ha inspirado la investigación de recursos renovables como una posible alternativa a los monómeros a base de petróleo. Con la disminución de los recursos del petróleo limitados, el uso de recursos renovables como productos químicos para aplicaciones industriales es de gran interés. Un ejemplo muy adecuado de un bloque de construcción biológico para poliésteres insaturados es la isosorbida ya que se puede obtener por ejemplo del maíz.

Sin embargo, se ha encontrado que usar isosorbida junto con anhídrido maleico da como resultado una viscosidad muy aumentada de la resina diluida aunque con un aumento esperado en HDT.

El objeto de la presente invención es obtener una composición de resina con una viscosidad relativamente baja, mientras se mantiene o incluso se aumenta la estabilidad térmica de los objetos curados (como se expresa en la HDT).

Los autores han encontrado sorprendentemente que este objetivo se puede conseguir con resina de poliéster insaturada que comprende isosorbida y bloque de construcción de diácido insaturado C5-C10. En una realización preferida de la invención, se usa ácido o anhídrido itacónico para los bloques de construcción de diácido insaturado C5-C10. Esto se prefiere especialmente ya que el ácido o anhídrido itacónico puede proceder de fuente no fósil tal como, por ejemplo, maíz.

El hecho de que la HDT aumenta es lo más sorprendente ya que una resina preparada a partir de ácido itacónico y 1,2-propilenglicol daba como resultado un objeto curado con una estabilidad térmica inferior aunque con una esperada ligera disminución de la viscosidad.

En una realización preferida de la invención, al menos parte de la isosorbida y/o al menos parte del ácido itacónico o anhídrido itacónico que se usa preferiblemente para obtener el poliéster insaturado presente en la composición de resina según la invención procede de una fuente no fósil. En una realización más preferida de la invención, al menos parte de la isosorbida y al menos parte del ácido itacónico o anhídrido itacónico que se usa para obtener el poliéster insaturado presente en la composición de resina según la invención procede de una fuente no fósil.

El poliéster insaturado presente en la composición de resina según la invención, comprende isosorbida y bloques de construcción de ácido dicarboxílico insaturado C5-C10. El peso molecular (M_n) se determina en tetrahidrofurano usando GPC según ISO 13885-1 empleando patrones de poliestireno y columnas apropiadas diseñadas para la determinación de los pesos moleculares.

El poliéster insaturado presente en la composición de resina según la invención se puede fabricar por policondensación de al menos isosorbida como polioliol y al menos ácido dicarboxílico insaturado C5-C10 como ácido dicarboxílico insaturado. La policondensación también se puede realizar en presencia de otros ácidos dicarboxílicos que contengan insaturaciones 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 se puede usar un alcohol di- o polifuncional adicional. Preferiblemente, se usa un diol tal como, por ejemplo, 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, bisfenol-A hidrogenado o bisfenol A etoxilado/proxilado.
- 5 Según una realización preferida, el peso molecular del diol en la resina de poliéster insaturada está en el intervalo de 60 a 250 Dalton.
- En la resina de poliéster insaturada presente en la composición de resina según la invención, la cantidad molar de isosorbida es preferiblemente al menos 2,5%, más preferiblemente al menos 5% e incluso más preferiblemente al menos 7,5% (relativo a la cantidad total de dioles). La cantidad molar de isosorbida es preferiblemente a lo sumo 50%, más preferiblemente a lo sumo 40% e incluso más preferiblemente a lo sumo 30% (relativo a la cantidad total de dioles). En una realización preferida, la cantidad molar de isosorbida en la resina de poliéster insaturada es al menos 2,5% y a lo sumo 50% (relativo a la cantidad total de dioles).
- 10 En la resina de poliéster insaturada presente en la composición de resina según la invención, preferiblemente al menos 25% en peso de los bloques de construcción de ácido dicarboxílico son bloques de construcción de ácido itacónico. Más preferiblemente, al menos 55% en peso de los bloques de construcción de ácido dicarboxílico en el poliéster insaturado presente en la composición de resina según la invención son bloques de construcción de ácido itacónico.
- 15 Preferiblemente, al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 55% en peso, de los bloques de construcción de ácido dicarboxílico insaturado son bloques de construcción de ácido itacónico.
- 20 El contenido de ácido libre de la resina de poliéster insaturada presente en la composición de resina según la invención está preferiblemente en el intervalo de 25 a 125 mg de KOH/g de resina, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 100 mg de KOH/g de resina, más preferiblemente en el intervalo de 35 a 75 mg de KOH/g de resina. Como se usa en la presente memoria, el contenido de ácido libre de la resina se determina titrimétricamente según ISO 2114-2000.
- 25 La relación molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico en la resina de poliéster insaturada presente en la composición de resina según la invención está preferiblemente en el intervalo de 0,33 a 3, más preferiblemente en el intervalo de 0,33 a 0,9, más preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 3. La relación molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico en la resina de poliéster insaturada se calcula dividiendo el índice de hidróxido por el contenido de ácido libre.
- 30 El índice de hidróxido de la resina de poliéster insaturada presente en la composición de resina según la invención es preferiblemente mayor que 25 mg de KOH/g de resina y más preferiblemente mayor que 40 mg de KOH/g de resina. Como se usa en la presente memoria, el índice de hidróxido del poliéster se determina según ISO 4629-1996.
- 35 La temperatura T_g de transición vítrea del poliéster insaturado es preferiblemente al menos -70°C y a lo sumo 100°C . En el caso de que se aplique el poliéster insaturado para fines de construcción, la temperatura de transición vítrea T_g de la resina de poliéster insaturada presente en la composición de resina según la invención es preferiblemente al menos -70°C , más preferiblemente al menos -50°C e incluso más preferiblemente al menos -30°C . La T_g de la resina de poliéster insaturada presente en la composición de resina según la invención es preferiblemente a lo sumo 70°C , más preferiblemente a lo sumo 50°C e incluso más preferiblemente a lo sumo 30°C . Como se usa en la presente memoria, la T_g se determina por medio de DSC (velocidad de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$).
- 40 La resina de poliéster insaturada presente en la composición de resina según la invención se puede preparar ventajosamente en presencia de al menos un inhibidor de radicales seleccionado de: carboxilato de cobre, benzoquinona, benzoquinona alquilsustituída, hidroquinona y/o una hidroquinona metilsustituída. En una realización preferida, el poliéster insaturado presente en la composición de resina según la invención se prepara (i) cargando el reactor con ácido y/o anhídrido dicarboxílico C5-C10 y opcionalmente otros diácidos, isosorbida y opcionalmente otros dioles y al menos un inhibidor de radicales seleccionado de: carboxilato de cobre, benzoquinona, benzoquinona alquilsustituída, hidroquinona y/o una hidroquinona metilada,
- 45 (ii) calentando el reactor hasta una temperatura de 180 a 200°C hasta que el contenido de ácido libre del poliéster insaturado formado está por debajo de 60,
- 50 (iii) enfriando la resina formada, preferiblemente a una temperatura de desde 20 a 120°C y
- (iv) opcionalmente diluyendo la resina con diluyente reactivo.
- Preferiblemente, la resina de poliéster insaturada presente en la composición de resina según 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 e incluso más preferiblemente, en presencia de hidroquinona y 2-metilhidroquinona como inhibidor.

5 En una realización, la composición de resina según la resina de la invención se puede aplicar como una composición de recubrimiento en polvo. La preparación de composiciones de recubrimiento en polvo se describe por Mises en "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (págs. 224-300; 1.991, John Wiley) incorporada por este medio por referencia. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a una composición de recubrimiento en polvo que comprende un poliéster insaturado que comprende bloques de construcción de isosorbida y bloques de construcción de ácido dicarboxílico insaturado C5-C10. En el caso de que se aplique el poliéster insaturado según la invención en 10 una composición de recubrimiento en polvo, la temperatura de transición vítrea T_g de la resina de poliéster insaturado es preferiblemente al menos 20°C, más preferiblemente al menos 25°C e incluso más preferiblemente al menos 30°C y a lo sumo 100°C, más preferiblemente a lo sumo 80°C e incluso más preferiblemente a lo sumo 60°C.

Una manera común de preparar una composición de recubrimiento en polvo es mezclar los componentes pesados por separado en un premezclador, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en un amasador, preferiblemente en 15 un extrusor para obtener una masa extruida, enfriar la masa extruida obtenida hasta que solidifique y triturarla en gránulos o escamas que se muelen además para reducir el tamaño de partícula seguido por clasificación apropiada para obtener una composición de recubrimiento en polvo del tamaño de partícula correcto. Por lo tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de recubrimiento en polvo según la invención que comprende las etapas de:

20 a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento en polvo para obtener una premezcla,
b. calentar la premezcla obtenida, preferiblemente en un extrusor, para obtener una masa extruida,
c. enfriar la masa extruida obtenida para obtener una masa extruida solidificada y
d. romper la masa extruida solidificada obtenida en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento en polvo.

25 y que comprende preferiblemente la etapa adicional de clasificar las partículas de polvo así preparadas mediante un tamiz y recoger la fracción del tamiz con tamaño de partícula por debajo de 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 desgaseadores, agentes de flujo o estabilizantes (luz). Ejemplos de agentes de flujo incluyen Byk 361 N. Ejemplos de cargas/pigmentos adecuados incluyen óxidos de 30 metal, silicatos, carbonatos o sulfatos. Ejemplos de estabilizantes adecuados incluyen estabilizantes a la luz UV, tales como por ejemplo fosfonitos, tioéteres o HALS (estabilizantes a la luz de amina impedida). Ejemplos de desgaseadores incluyen benzoína y bisbenzoato de ciclohexanodimetanol. También se pueden añadir otros aditivos, tales como aditivos para mejorar la aptitud para ser tribo-cargados.

35 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para recubrir un sustrato que comprende las siguientes etapas:

1) aplicar una composición de recubrimiento en polvo que comprende el poliéster insaturado a un sustrato de manera que el sustrato se recubre parcialmente o totalmente como un recubrimiento.

2) calentar el sustrato parcialmente o totalmente recubierto obtenido durante ese tiempo y a dicha temperatura de manera que el recubrimiento se cure al menos parcialmente.

40 La composición de recubrimiento en polvo de la presente invención se puede aplicar usando las técnicas conocidas para el experto en la materia, por ejemplo usando pulverización electrostática o lecho fluidizado electrostático.

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

La cantidad de dicho diluyente reactivo en la composición de resina según la invención está normalmente en el intervalo de 5 a 75% en peso, preferiblemente en el intervalo de 20 a 60% en peso, lo más preferiblemente en el 45 intervalo de 30 a 50% en peso (relativo a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo presente en la composición de resina). El diluyente se aplicará, por ejemplo, disminuyendo la viscosidad de la composición de resina para hacer la manipulación de la misma más fácil. Para aclaración, un diluyente reactivo es un diluyente que es capaz de copolimerizar con la resina de poliéster insaturada. Se pueden usar ventajosamente compuestos etilénicamente insaturados como diluyente reactivo. Preferiblemente, la composición de resina comprende estireno, itaconato de 50 dimetilo y/o un compuesto que contiene metacrilato como diluyente reactivo. En una realización de la invención, se usa estireno, α -metilestireno, 4-metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama como diluyente reactivo. En esta realización, se usa preferiblemente compuesto que contiene estireno y/o (met)acrilato como diluyente reactivo y más preferiblemente se usa compuesto que contiene (met)acrilato como diluyente reactivo. En

otra realización, se usa ácido itacónico o un éster de ácido itacónico como diluyente reactivo. 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 diluyente 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 desde 0,00001 a 10% en peso (relativo 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 de amina que puede estar presente en la composición es preferiblemente una amina aromática e incluso más preferiblemente una amina aromática terciaria. Los aceleradores adecuados incluyen: N,N-dimetilanilina, N,N-di-etilanilina; 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 (relativo a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo presente en la composición de resina), es en general al menos 0,00001% en peso y preferiblemente al menos 0,01% en peso y más preferiblemente al menos 0,1% en peso. En general, la cantidad de amina en la composición de resina es a lo sumo 10% en peso, preferiblemente a lo sumo 5% en peso.

Los ejemplos de compuestos de metal de transición adecuados como co-iniciadores son compuestos de un metal de transición con un número atómico 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, tal como compuestos de vanadio, hierro, manganeso, cobre, níquel, molibdeno, tungsteno, cobalto, cromo. Los metales de transición preferidos son V, Cu, Co, Mn y Fe.

Después de haber diluido el poliéster insaturado presente en la composición de resina según la invención con diluyente reactivo, se pueden añadir inhibidores de radicales adicionales. Estos inhibidores de radicales se eligen preferiblemente del grupo de compuestos fenólicos, benzoquinonas, hidroquinonas, catecoles, radicales estables y/o fenotiazinas. La cantidad de inhibidor de radicales que se puede añadir puede variar dentro de intervalos bastante amplios, y se puede elegir como una primera indicación del tiempo de gel como se desee que se consiga.

Ejemplos adecuados de inhibidores de radicales que se pueden usar en las composiciones de resina según la invención son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometilfenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilideno-difenol, 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, naptocquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (un compuesto también referido como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (un compuesto también referido como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto también referido como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también denominada 3-carboxi-PROXYL), galvinoxilo, aluminio-N-nitrosifenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

De manera ventajosa, la cantidad de inhibidor de radicales en la composición de resina según la invención (relativa a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo presente en la composición de resina), está en el intervalo de desde 0,0001 a 10% en peso. Más preferiblemente, la cantidad de inhibidor en la composición de resina está en el intervalo de desde 0,001 a 1% en peso. El experto puede valorar fácilmente, dependiendo del tipo de inhibidor seleccionado, qué cantidad del mismo conduce a buenos resultados según la invención.

La presente invención se refiere además a una composición de resina según la invención que comprende además un iniciador para curado de la composición de resina. La presente invención se refiere además a una composición de resina multicomponente que comprende un componente que consiste en composición de resina según la invención y un componente que comprende un iniciador para curar la composición de resina. La presente invención se refiere además a un procedimiento para curar mediante radicales la composición de resina según la invención, en la que se realiza el curado por adición de un iniciador a la composición de resina como se describió anteriormente. Preferiblemente, el curado se realiza a una temperatura en el intervalo de desde -20 a + 200°C, preferiblemente en el intervalo de desde -20 a +100°C y lo más preferiblemente en el intervalo de desde -10 a + 60°C (denominado curado en frío). El iniciador es un fotoiniciador, un iniciador térmico y/o iniciador rédox.

Como se quiere decir en la presente memoria, un fotoiniciador es capaz de iniciar el curado en la irradiación. Fotoiniciación se entiende que es curar usando irradiación con luz de una longitud de onda adecuada (fotoirradiación). También se refiere esto como curado con luz.

Un sistema de fotoiniciación puede consistir en un fotoiniciador tal como, o puede ser una combinación de un fotoiniciador y un sensibilizador o puede ser una mezcla de fotoiniciadores, opcionalmente junto con uno o más sensibilizadores.

El sistema de fotoiniciación que se puede usar en el contexto de la presente invención se puede elegir del gran grupo de sistemas de fotoiniciación conocidos para el experto. Se puede encontrar un gran número de sistemas de fotoiniciación adecuados en, por ejemplo, el volumen 3 de, "Chemistry and Technology of UV and EB Formulations", 2ª Edición, por K. Dietliker y J. V. Crivello (SITA Technology, Londres; 1.998).

- 5 El iniciador térmico se puede seleccionar de azocompuestos como, por ejemplo, azoisobutironitrilo (AIBN), compuestos C-C lábil 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.

10 El iniciador rédox es preferiblemente un peróxido orgánico junto con al menos uno de los co-iniciadores ya 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.

15 La presente invención también se refiere además a objetos o partes estructurales curadas preparadas a partir de composiciones de resina de poliéster insaturado como se describió anteriormente, por curado con un inhibidor como se describió anteriormente. Como se usa en la presente memoria, las composiciones de resina estructurales son capaces de proporcionar partes estructurales. En general dichas composiciones de resina son sistemas no acuosos. Contienen a lo sumo 5% en peso de agua, principalmente resultante de las reacciones durante la preparación de la resina. Como se quiere decir en la presente memoria, se considera que las partes estructurales tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. Los segmentos terminales donde las composiciones de resina según la presente invención se pueden aplicar son, por ejemplo, partes de automóviles, navíos, anclaje químico, cubierta del tejado, construcción, contenedores, revestimiento, tuberías, tanques, revestimiento de suelos, aspas de molino.

20 La presente invención se refiere en particular a objetos o partes estructurales curadas obtenidas por curado de una composición de resina según la invención con un iniciador, comprendiendo preferiblemente un peróxido. Según una realización, el curado se realiza preferiblemente por moldeo, más preferiblemente el curado se realiza por moldeo por compresión para obtener en particular una parte SMC o BMC. El moldeo se realiza preferiblemente a una temperatura de al menos 130°C, más preferiblemente al menos 140°C y a una temperatura de a lo sumo 170°C, más preferiblemente de a lo sumo 160°C.

25 La invención se demuestra ahora mediante una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos apoyan el alcance de las reivindicaciones. La invención, sin embargo, no se restringe a la realizaciones específicas como se muestra en los ejemplos.

30 Síntesis de resina clásica.

35 Los dioles, diácidos y/o anhídridos, opcionalmente inhibidor y catalizador se cargaron en un reactor provisto de columna de relleno, un dispositivo de medición de la temperatura y entrada de gas inerte. Se calentó la mezcla lentamente por métodos normales a 200°C. Se mantuvo la mezcla en el reactor a 200°C hasta que se detuvo la destilación de agua. Se retiró la columna de relleno y se mantuvo la mezcla a presión reducida hasta que el contenido de ácido libre alcanzó un valor por debajo de 50 mg de KOH/g de resina. Después se atenuó el vacío con gas inerte y se dejó enfriar la mezcla a 130°C o menor. Se obtuvieron de esta manera las resinas UP sólidas. Después se disolvió la resina sólida en un diluyente reactivo a temperaturas por debajo de 80°C.

Control de curado

40 Se controló el curado mediante equipo de tiempo de gel clásico. Esto quiere decir que el tiempo de gel (T_{gel} o $T_{25 \rightarrow 35^\circ c}$) y tiempo máximo ($T_{máxima}$ o $T_{25 \rightarrow máxima}$) se determinaron mediante mediciones de exotermias según el método de DIN 16945 cuando se cura la resina con el peróxido como se indica.

Determinación de propiedad mecánica

45 Para la determinación de las propiedades mecánicas se prepararon piezas fundidas de 4 mm. Después de 16 h se liberaron las piezas fundidas del molde y se postcuraron usando 24 h a 60°C seguido por 24 h a 80°C.

Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron según ISO 527-2. Se midió la Temperatura de Distorsión Térmica (HDT) según ISO 75-A.

Se determinó la viscosidad a 23°C usando un instrumento Physica. Se determinó la T_g mediante DSC (velocidad de calentamiento 5°C/min), usando Mettler-Toledo DSC 821.

50 Se determinó la dureza Barcoll según DIN EN59.

Materiales

El ácido itacónico biológico, obtenido de maíz, se obtuvo comercialmente en Quingdao Langyatai.

El 1,3-propanodiol biológico, obtenido por un procedimiento de fermentación a partir de maíz, se obtuvo comercialmente en DuPont Tate & Lyle.

La isosorbida biológica, obtenida a partir de maíz, se obtuvo comercialmente en Roquette.

5 El propilenglicol se obtuvo comercialmente en BASF.

El anhídrido maleico se obtuvo comercialmente en DSM Fine Chemicals.

Ejemplo 1 y experimentos comparativos A-C.

Se prepararon varias resinas por el procedimiento de síntesis clásico con los ingredientes enumerados en la tabla 1.

10 Se curaron las resinas usando 0,5% en peso de una disolución de cobalto (NL-49P) seguido por 2% en peso de Trigonox 44B como peróxido. El curado se controló con el equipo de tiempo de gel.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Comp A Resina UP en que parte del propilenglicol es reemplazado por isosorbida	Comp B Resina UP a base de ácido itacónico	Comp C
Ácido itacónico (g)	429,3		429,3	
Anhídrido maleico (g)		323,6		323,6
Anhídrido ftálico (g)	992,4	992,4	992,4	992,4
1,2-propilenglicol (g)	718,0	718,0	844,5	844,5
Isosorbida (g)	243,2	243,2		
Contenido de ácido libre resina neta (mg de KOH/g de resina)	44	44	43	44
Índice de hidróxido resina neta (mg de KOH/g de resina)	101	102	104	106
Relación molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico	2,3	2,32	2,42	2,41
Tg de policondensado (°C)	8,0	18,0	2,0	-
Diluyente reactivo	Estireno	Estireno	Estireno	Estireno
Contenido en sólido	65%	65%	65%	65%
Viscosidad @23°C (mPa.s)	613	1.531	450	610
Tiempo de gel (min)	25	10	17	19
Tiempo máximo (min)	41	18	64	26
Temperatura máxima (°C)	130	142	73	145
Resistencia a la tracción (MPa)	75	64	60	70
Módulo de tracción (GPa)	4,2	4,2	3,2	4,0
Elongación en la rotura (%)	1,9	1,58	2,3	2
Resistencia a la flexión (MPa)	111	103	90	110
Módulo de flexión (GPa)	4,3	4,7	2,8	4,1
Dureza Barcol	42	48	38	57
HDT (°C)	70	61	45	54

El ejemplo combinado con el experimento comparativo demuestra claramente el efecto sinérgico inesperado de usar tanto ácido itacónico como isosorbida en resinas de poliéster insaturadas. Sólo se puede aumentar mediante el uso

de la combinación de la estabilidad térmica cuando se determina con la HDT, al tiempo que se mantiene o incluso aumentan las otras propiedades mecánicas sin afectar a la viscosidad de la resina cuando se compara con la referencia comercial. Esto es destacable ya que usando sólo ácido itacónico tanto la viscosidad como muchas de las propiedades mecánicas disminuyen, mientras que aplicando sólo la isosorbida la viscosidad aumenta enormemente mientras las propiedades mecánicas permanecen similares. Por consiguiente, un efecto sinérgico inesperado ocasiona esta combinación favorable de propiedades.

Ejemplo 2

Se preparó una resina usando el procedimiento de síntesis clásico usando 429,3 g de ácido itacónico, 117,4 g de 1,2-propilenglicol, 117,4 g de 1,3-propanodiol y 79,6 g de isosorbida. Después de dilución en estireno a un contenido en sólidos de 65% se curó la resina usando 0,5% en peso de una disolución de cobalto (NL-49P) seguido por 2% en peso de Trigonox 44B como peróxido. Se controla el curado con el equipo de tiempo de gel. Las características de curado resultantes son: un tiempo de gel de 32 min, un tiempo máximo de 40 min y una exoterma máxima de 153°C.

Este ejemplo muestra claramente que según la invención también se pueden emplear otros dioles junto con isosorbida y ácido itacónico.

Ejemplo 3-6

Se prepararon varias resinas por el procedimiento de síntesis clásica con los ingredientes enumerados en la tabla 1. Se curaron las resinas usando 0,5% en peso de una disolución de cobalto (NL-49P) seguido por 1,5% en peso de Trigonox 44B como peróxido. Se controló el curado con el equipo de tiempo de gel.

Tabla 2

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Ácido itacónico (g)	582	593	567	484
Anhídrido maleico (g)				101
1,2-propilenglicol (g)	317	342	282	330
Isosorbida (g)	101	65	151	85
Contenido de ácido libre resina neta (mg de KOH/g de resina)	44	43	49	56
Índice de hidróxido resina neta (mg de KOH/g de resina)	94	94	99	78
Relación molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico	2,14	2,19	2,02	1,39
Tg de policondensado (°C)	-8,0	- 12,0	-5,0	-5,0
Diluyente reactivo	estireno	Estireno	estireno	Estireno
Contenido en sólido (%)	63	64	65	64
Viscosidad @23°C (mPa.s)	1.140	1.250	1.140	1.475
Tiempo de gel (min)	19	28	34	14
Tiempo máximo (min)	29	37	43	20
Temperatura (°C)	146	157	133	161
Resistencia a la tracción (MPa)	77	72	57	70
Módulo de tracción (GPa)	3,5	3,5	3,7	3,5
Elongación a la rotura (%)	3,1	2,9	1,7	2,3
Resistencia a la flexión (MPa)	124	121	109	86
Módulo de flexión (GPa)	3,5	3,5	3,7	3,6
Dureza Barcol	45	45	43	52
HDT(°C)	98	95	91	104

Estos experimentos muestran que se pueden usar diversas cantidades de isosorbida según la invención. Además, estos ejemplos también demuestran que se puede usar ácido itacónico junto con otros diácidos insaturados y o

anhídridos como, por ejemplo, anhídrido maleico.

Ejemplos 7 y 8

5 Se diluyó una resina preparada según el procedimiento de síntesis del ejemplo 5 con una mezcla de estireno e itaconato de dimetilo (relación 25/10) y con dimetacrilato de butanodiol, respectivamente. Los resultados del curado usando disoluciones de Co al 0,5% en peso (NL-49P) y 2% en peso de Trigonox 44B fueron como sigue:

Mezcla Sty/DMI: tiempo de gel= 20 min, tiempo máximo 31 min y temperatura máxima 132°.

BDDMA: tiempo de gel= 40 min, tiempo máximo 60 min y temperatura máxima 90°C.

10 Estos ejemplos demuestran que se pueden usar diversos diluyentes reactivos junto con las resinas según la invención. Además, la dilución con metacrilatos también muestra que se pueden preparar composiciones de resina sin estireno según la invención.

Ejemplo 9

15 Se preparó una resina usando el procedimiento de síntesis clásico usando 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 en sólidos de 65 % se curó la resina usando 0,5% en peso de una disolución de cobalto (NL-49P) seguido por 2% en peso de Trigonox 44B como peróxido. Se controló el curado con el equipo de tiempo de gel. Las características de curado resultantes son: un tiempo de gel de 292 min, un tiempo máximo de 305 min y una exoterma máxima de 135°C.

Este ejemplo muestra claramente que según la invención también se puede preparar poliéster insaturado que puede ser completamente a base de materiales biorrenovables.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de resina que comprende (a) una resina de poliéster insaturada que tiene un peso molecular M_n , determinado en tetrahidrofurano usando GPC según ISO 13885-1 empleando patrones de poliestireno y columnas apropiadas diseñadas para la determinación de los pesos moleculares, de al menos 750 Dalton y a lo sumo 5.000 Dalton y (b) un diluyente reactivo, en la que la resina de poliéster insaturada comprende bloques de construcción de diácido insaturado C5-C10 y bloques de construcción de isosorbida.
2. Composición de resina según la reivindicación 1, en la que al menos parte de la isosorbida procede de una fuente no fósil.
- 10 3. Composición de resina según la reivindicación 1 ó 2, en la que se usa ácido o anhídrido itacónico para los bloques de construcción de ácido dicarboxílico insaturado C5-C10.
4. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que al menos parte del ácido o anhídrido itacónico procede de una fuente no fósil.
5. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la cantidad molar de isosorbida es al menos 2,5% y a lo sumo 50% (relativa a la cantidad total de dioles).
- 15 6. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que al menos 25% en peso de los bloques de construcción de ácido dicarboxílico insaturado del poliéster insaturado son bloques de construcción de ácido itacónico.
7. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que la Tg del poliéster insaturado es al menos -70°C y a lo sumo 100°C .
- 20 8. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la relación molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico en la resina de poliéster insaturada está en el intervalo de 0,33 a 3.
9. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la relación molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico en la resina de poliéster insaturada está en el intervalo de 1,1 a 3.
- 25 10. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que la composición comprende: estireno, itaconato de dimetilo y/o un compuesto que contiene metacrilato como diluyente reactivo.
11. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que la composición de resina comprende además un iniciador para curar la composición de resina.
- 30 12. Composición de resina multicomponente que comprende un componente que consiste en composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 y un componente que comprende un iniciador para curar la composición de resina.
13. Objeto o parte estructural curada obtenida por curado de una composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-10 con un iniciador.
- 35 14. Uso del objeto o la parte estructural curada según la reivindicación 13, en partes de automóviles, navíos, anclaje químico, cubierta del tejado, construcción, contenedores, revestimiento, tuberías, tanques, revestimiento de suelos o aspas de molino.
15. Composición de recubrimiento en polvo que comprende una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.