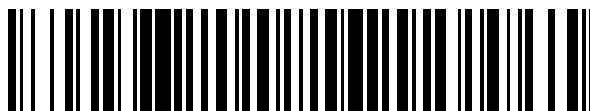


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 146**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/03** (2006.01)

**C09D 167/06** (2006.01)

**C08F 283/01** (2006.01)

**C08G 63/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2010 E 10710043 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2411445**

54 Título: **Resina de poliéster insaturada**

30 Prioridad:

**25.03.2009 EP 09156142**

**25.03.2009 EP 09156131**

**25.03.2009 EP 09156130**

**25.03.2009 EP 09156139**

**25.03.2009 EP 09156137**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.12.2014**

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;**

**DUYVESTIJN, STEFANUS, JACOBUS y**

**SILVESTRE, DI, SILVANA, RENSINA,**

**ANTONNIETTA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 525 146 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

Resina de poliéster insaturada.

5 La presente invención se refiere a una resina de poliéster insaturada, adecuada para que se use en la fabricación de partes estructurales, que comprende unidades de éster itaconato como insaturaciones reactivas que son adecuadas especialmente para aplicaciones de alta temperatura en que es importante una alta estabilidad térmica.

Con aplicaciones de alta temperatura se quiere decir aplicable a temperaturas por encima de 75°C.

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

10 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  
15 muy adecuado de un bloque de construcción biológico para poliésteres insaturados es el ácido itacónico o anhídrido itacónico.

Dicha composición de poliéster insaturado se conoce a partir de la patente británica GB 806730. El Ejemplo 9 de esta solicitud de patente describe un poliéster insaturado que comprende ácido itacónico. Sin embargo, la parte curada  
20 obtenida a partir de la resina descrita en esta solicitud sólo presentó una baja estabilidad térmica, como se indica por la baja HDT de sólo 70°C.

Un ejemplo de una aplicación que requiere una alta HDT es en la industria del automóvil. Especialmente las partes que se aplican bajo el capó están expuestas a altas temperaturas. También en las aplicaciones de depósitos más comunes es importante la resistencia a alta temperatura ya que bajo el sol la temperatura de las partes del depósito puede aumentar fácilmente a un nivel alto.

25 El objeto de la invención actual es proporcionar resinas de poliéster insaturadas que contengan unidades de éster itaconato que puedan dar como resultado partes curadas de las cuales se pueda ajustar fácilmente la estabilidad térmica (como se indica por HDT).

Los autores han encontrado sorprendentemente que este objetivo se puede conseguir cuando la resina de poliéster insaturada comprende unidades de éster de itaconato, citraconato y mesaconato.

30 Preferiblemente, para aumentar la estabilidad térmica de las partes curadas la resina comprende unidades de éster de itaconato, citraconato y mesaconato en una cantidad de desde 40 a 90% en moles de itaconato, de 2 a 30% en moles de citraconato y de 5 a 40% en moles de mesaconato, en que 100% en moles es la cantidad total de unidades de éster de itaconato, citraconato y mesaconato. Como se usa en la presente memoria, la cantidad de itaconato citraconato y mesaconato presente en la resina de poliéster insaturada se determina usando RMN de <sup>1</sup>H.

35 Más preferiblemente, la resina comprende unidades de éster de itaconato, citraconato y mesaconato en una cantidad de desde 50 a 80% en moles de itaconato, de 5 a 20% en moles de citraconato y de 10 a 30% en moles de mesaconato, en que 100% en moles es la cantidad total de unidades de ésteres de itaconato, citraconato y mesaconato.

40 Según una realización preferida, la resina comprende unidades de éster de itaconato, citraconato y mesaconato en una cantidad de desde 55 a 65% en moles de itaconato, de 15 a 20% en moles de citraconato y de 18 a 28% en moles de mesaconato, en que 100% en moles es la cantidad total de unidades de ésteres de itaconato, citraconato y mesaconato.

45 Según otra realización preferida, la resina comprende unidades de éster de itaconato, citraconato y mesaconato en una cantidad de desde 70 a 80% en moles de itaconato, de 10 a 20% en moles de citraconato y de 10 a 15% en moles de mesaconato, en que 100% en moles es la cantidad total de unidades de ésteres de itaconato, citraconato y mesaconato.

Una ventaja adicional de emplear resinas de poliéster insaturadas con las cantidades ya mencionadas es que además de un aumento en HDT también se podía observar un incremento en la flexibilidad.

50 El contenido de ácido libre de la resina de poliéster insaturada según la invención está preferiblemente en el intervalo de 30 a 100 mg de KOH/g de resina, más preferiblemente de 35 a 75 mg de KOH/g de resina. Como se usa en la presente memoria, el contenido de ácido libre de la composición de resina se determina titrimétricamente según ISO 2114-2000.

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

- 5 El índice de hidróxido de la resina de poliéster insaturada 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 que contiene itaconato se determina según ISO 4629-1996.

- Preferiblemente, el peso molecular del poliéster insaturado que comprende unidades de éster itaconato como insaturaciones reactivas es al menos 300 Dalton, preferiblemente al menos 500 Dalton y más preferiblemente al menos 750 Dalton. Preferiblemente, el peso molecular Mn del poliéster insaturado que comprende unidades de éster itaconato como insaturaciones reactivas es a lo sumo 10.000 Dalton, más preferiblemente a lo sumo 5.000 Dalton. El peso molecular (Mn) 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.

En una realización preferida de la invención, el peso molecular está en el intervalo de 750 a 5.000 Dalton.

- 15 La temperatura  $T_g$  de transición vítrea del poliéster insaturado es preferiblemente al menos  $-70^\circ\text{C}$  y a lo sumo  $100^\circ\text{C}$ . En el caso de que se aplique el poliéster insaturado para fines de construcción, la temperatura  $T_g$  de transición vítrea de la resina de poliéster insaturada presente en la composición de resina según la invención es preferiblemente al menos  $-70^\circ\text{C}$ , más preferiblemente al menos  $-50^\circ\text{C}$  e incluso más preferiblemente al menos  $-30^\circ\text{C}$ . La  $T_g$  de la resina de poliéster insaturada presente en la composición de resina según la invención es preferiblemente a lo sumo  $70^\circ\text{C}$ , más preferiblemente a lo sumo  $50^\circ\text{C}$  e incluso más preferiblemente a lo sumo  $30^\circ\text{C}$ . Como se usa en la presente memoria, la  $T_g$  se determina por medio de DSC (velocidad de calentamiento  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

- El poliéster insaturado según la invención comprende unidades de éster itacónico/citracónico/mesacónico como bloques de construcción (también referido como bloques de construcción de ácido itacónico/citracónico/mesacónico). Estas insaturaciones reactivas pueden copolimerizarse con monómero copolimerizable en que se puede diluir el poliéster insaturado. El poliéster insaturado según la invención se puede fabricar por policondensación de al menos un polioli y ácido itacónico, ácido citracónico y/o ácido mesacónico o anhídrido itacónico y/o anhídrido citracónico como ácido dicarboxílico insaturado. La policondensación también se puede realizar en presencia de otros ácidos dicarboxílicos con 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 adipico, 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 usa además un alcohol di- o polifuncional. Preferiblemente, se usa un diol tal como, por ejemplo 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, isosorbida, 2,3-butanodiol, bisfenol A hidrogenado o bisfenol A etoxilado/proxilado.

- 35 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 una realización preferida, el poliéster insaturado según la invención comprende además bloques de construcción de isosorbida y/o 1,3-propanodiol, procedentes preferiblemente de una fuente no fósil, como por ejemplo maíz.

- 40 En la resina de poliéster insaturada 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 son bloques de construcción de ácido itacónico en el poliéster insaturado según la invención.

- Preferiblemente, al menos el 15% en peso, más preferiblemente al menos 25% en peso, incluso más preferiblemente al menos 55% en peso, de los bloques de construcción de ácido dicarboxílico insaturado son bloques de construcción de ácido itacónico.

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

- La resina de poliéster insaturada según la invención se puede preparar ventajosamente en presencia de al menos un inhibidor de radicales seleccionado de: carboxilato de cobre, benzoquinona, benzoquinona alquilsustituida, hidroquinona y/o una hidroquinona metilsustituida. En una realización preferida, el poliéster insaturado según la invención se prepara: (i) cargando el reactor con ácido itacónico, ácido citracónico y/o ácido mesacónico o anhídrido itacónico y/o anhídrido citracónico y opcionalmente otros diácidos, al menos un diol y al menos un inhibidor de radicales seleccionado de: carboxilato de cobre, benzoquinona, benzoquinona alquilsustituida, hidroquinona y/o una hidroquinona metilsustituida,

(ii) calentando el reactor hasta una temperatura de desde 80 a 200°C hasta que el contenido de ácido libre del poliéster insaturado formado está por debajo de 60,

(iii) enfriando la resina formada, preferiblemente a una temperatura de desde 20 a 120°C y

(iv) opcionalmente diluyendo la resina con diluyente reactivo.

5 Como existe la posibilidad de que ácido itacónico, citracónico y mesacónico, anhídrido, semiésteres y ésteres de los mismos se puedan isomerizar entre sí, que podría depender de las condiciones de reacción, la clase de dioles etc., una manera no limitante de obtener una resina con una cierta relación isomérica es empezar con la relación que se desearía conseguir. Dependiendo de los resultados, el experto en la materia puede llegar con experimentos simples a la relación isomérica deseada en la resina.

10 Preferiblemente, la resina de poliéster insaturada 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.

15 En una realización, la resina de poliéster insaturada según la invención se puede aplicar como una resina de recubrimiento en polvo. La preparación de composiciones de recubrimiento en polvo se describe por Misev 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 según la invención. En el caso de que se aplique el poliéster insaturado según la invención en una composición de recubrimiento en polvo, la temperatura de transición vítrea  $T_g$  de la resina de  
20 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  
25 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:

- 30 a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento en polvo según la invención 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  
35 recubrimiento en polvo.

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  $\mu\text{m}$ .

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).  
40 Ejemplos de agentes de flujo incluyen Byk 361 N. Ejemplos de cargas/pigmentos adecuados incluyen: óxidos de 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.

45 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 según la invención a un sustrato de manera que el sustrato se recubra parcialmente o totalmente con un recubrimiento.  
2) calentar el sustrato parcialmente o totalmente recubierto obtenido durante ese tiempo y a dicha temperatura de  
50 manera que el recubrimiento se cure al menos parcialmente.

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.

5 En una realización preferida de la invención, la resina de poliéster insaturada según la invención se diluye con uno o más diluyentes reactivos para obtener una composición de resina adecuada para ser aplicada para fines de construcción. De acuerdo con esto, la presente invención se refiere además a una composición de resina que comprende el poliéster insaturado según la invención y que comprende además diluyente reactivo.

10 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 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 copolimerizarse 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 dimetilo y/o un compuesto que contiene metacrilato como diluyente reactivo. En una realización de la invención, se usa estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 4-metilestireno, compuestos que contienen (met)acrilato, N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama como diluyente reactivo. En esta realización, se usa preferiblemente estireno y/o compuesto que contiene (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,  $\alpha$ -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.

25 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.

30 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-dietilanilina; toluidinas y xilidinas tales como N,N-diisopropanol-para-toluidina; N,N-dimetil-p-toluidina; N,N-bis(2-hidroxiethyl)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.

40 Después de haber diluido el poliéster insaturado 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 desea que se consiga.

45 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'-isopropilidenodifenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metilenodi-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, 50 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-nitrosufenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o 55 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.

5 La presente invención se refiere además a un procedimiento para curar de manera radical la composición de resina según la invención, en la que el curado se realiza 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.

10 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.

15 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).

20 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.

25 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.

30 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 que son adecuadas para ser aplicadas para fines de construcción. 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 después de curado. Los segmentos terminales donde se pueden aplicar las composiciones de resina según la presente invención son, por ejemplo, partes de automóviles, navíos, anclaje químico, cubierta del tejado, construcción, contenedores, revestimiento, tuberías, tanques, revestimiento de suelos, aspas de molino.

35 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.

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.

45 Síntesis de resina clásica.

50 Los dioles, diácidos y/o anhídridos, opcionalmente inhibidor y catalizador se cargaron en un reactor provisto de una 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 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 de poliéster insaturado UP sólidas. Después se disolvió la resina sólida en un diluyente reactivo a temperaturas por debajo de 80°C.

Control de curado

Se controló el curado mediante equipo de tiempo de gel clásico. Esto quiere decir que tanto el tiempo de gel ( $T_{gel}$  o  $T_{25 \rightarrow 35^{\circ}C}$ ) como tiempo máximo ( $T_{m\acute{a}xima}$  o  $T_{25 \rightarrow m\acute{a}xima}$ ) se determinaron mediante mediciones de exotermas según el método de DIN 16945 cuando se cura la resina con el peróxido como se indica.

5 Determinación de propiedad mecánica

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.

10 Se determinó la viscosidad de la resina disuelta a 23°C usando un instrumento Physica.

Se determinó la dureza Barcoll según DIN EN59.

Ejemplo 1-3

15 A continuación del procedimiento de síntesis clásico se prepararon diversas resinas usando un total de 732 g de ácido itacónico, citracónico y mesacónico como materiales de partida junto con 471 g de 1,3- o 1,2-propanodiol. El análisis de RMN de  $^1H$  (Varian 300 MHz) reveló la relación entre los diversos componentes en la resina preparada. A continuación se diluyó la resina con estireno y se determinaron el contenido en sólido y la viscosidad. Se curaron las resinas después de dilución usando 0,5% en peso de una disolución de cobalto (NL-49P) seguido por 2% en peso de Trigonox 44B como peróxido y se determinaron las propiedades mecánicas.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
diol	1,3-propanodiol	1,2-propanodiol	1,2-propanodiol
Itacónico en resina (RMN) (%)	78	56	18
Citracónico en resina (RMN) (%)	10	18	32
Mesacónico en resina (RMN) (%)	12	25	50
Sólidos (%)	65	65	66
Viscosidad @23°C (mPa.s)	668	747	258
Tiempo de gel (min)	320	136	60,6
Tiempo máximo (min)	334	151	85
Temperatura máxima (°C)	143	135	108
Resistencia a la tracción (MPa)	63	79	57,4
Módulo de tracción (GPa)	3,0	3,4	3,0
Elongación en la rotura (%)	3,1	4,0	2,3
Resistencia a la flexión (MPa)	90	107	113
Modulo de flexión (GPa)	2,8	3,2	2,8
HDT (°C)	105	96	65
Dureza Barcol	43	40	43

20 Los Ejemplos 1 y 2 demuestran claramente que empleando poliésteres insaturados con la relación de itacónico/citracónico y mesacónico según una realización preferida de la invención, se puede obtener la mejor combinación de propiedades mecánicas, es decir, alta estabilidad térmica como se indica por HDT junto con una flexibilidad aumentada cuando se mide con la elongación en la rotura. Además, estos ejemplos demuestran que se pueden usar diversos dioles sin que afecte de manera negativa a las propiedades mecánicas favorables de la resina especialmente la HDT del material compuesto curado. En general, estos ejemplos demuestran la idoneidad de la combinación según la invención para la preparación de resinas de poliéster insaturado adecuadas para fines de construcción.

## Ejemplo 4 y 5

- 5 Después del procedimiento de síntesis clásico se prepararon diversas resinas usando un total de 732 g de ácido itacónico, citracónico y mesacónico como materiales de partida junto con 471 g de una mezcla de 1,2- y 1,3-propanodiol. El análisis de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz) reveló la relación entre los diversos componentes en la resina. A continuación se diluyó la resina con estireno y se determinaron el contenido en sólido y la viscosidad. Se curaron las resinas después de dilución usando 0,5% en peso de una disolución de cobalto (NL-49P) seguido por 2% en peso de Trigonox 44B como peróxido y se determinaron las propiedades mecánicas.

Tabla 2

	Ejemplo 4	Ejemplo 5
1,2-propanodiol (g)	47,1	235,5
1,3-propanodiol (g)	423,9	235,5
Itacónico en resina (RMN) (%)	71	64
Citracónico en resina (RMN) (%)	17	16
Mesacónico en resina (RMN) (%)	12	20
Sólidos (%)	65	65
Viscosidad @23°C (mPa.s)	687	655
Tiempo de gel (min)	137	164
Tiempo máximo (min)	157	177
Temperatura máxima (°C)	131	145
Resistencia a la tracción (MPa)	61	64
Módulo de tracción (GPa)	3,1	3,3
Elongación en la rotura (%)	2,5	2,5
Resistencia a la flexión (MPa)	117	114
Modulo de flexión (GPa)	3,1	3,5
HDT (°C)	108	105
Dureza Barcol	49	42

- 10 Estos ejemplos ilustran claramente que también se pueden emplear mezclas de dioles según la invención para la preparación de resinas de poliéster insaturado adecuadas para fines de construcción.

## Ejemplos 6-9

- 15 Después del procedimiento de síntesis clásico se prepararon diversas resinas usando un total de 732 g de ácido itacónico, citracónico y mesacónico como materiales de partida junto con x g de diversos dioles. El análisis de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz) reveló la relación entre los diversos componentes en la resina. A continuación se diluyó la resina con estireno y se determinaron el contenido en sólidos y la viscosidad. Se curaron las resinas después de dilución usando 0,5% en peso de una disolución de cobalto (NL-49P) seguido por 2% en peso de Trigonox 44B como peróxido y se determinaron las propiedades mecánicas. Véase la Tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Diol usado				
1,2-propanodiol (g)				117,7
1,3-propanodiol (g)			235,5	235,5
Neopentilglicol (g)	645	645		
Etilenglicol (g)			192	96
Itacónico en resina (RMN) (%)	30	80	75	67
Citracónico en resina (RMN) (%)	12	9	10	17



## ES 2 525 146 T3

Mesacónico en resina (RMN) (%)	43	11	15	16
Sólidos (%)	65	65	65	65
Viscosidad @23°C (mPa.s)	382	447	596	525
Tiempo de gel (min)	71	42	134	152
Tiempo máximo (min)	102	80	147	159
Temperatura máxima (°C)	65	79	163	147
Resistencia a la tracción (MPa)	58	53	63	60
Módulo de tracción (GPa)	2,5	3,5	3,2	3,3
Elongación en la rotura (%)	3,8	1,7	2,6	2,2
Resistencia a la flexión (MPa)	102	114	106	106
Modulo de flexión (GPa)	2,5	3,3	3,1	3,5
HDT (°C)	52	100	111	109
Dureza Barcol	39	50	49	48

- 5 La comparación del Ejemplo 6 con el Ejemplo 7 muestra que las propiedades mecánicas del objeto curado se pueden ajustar con la relación isomérica en la resina de poliéster insaturado. Además, se usa preferiblemente para obtener una alta HDT, una relación de itaconato de 50 a 80% en moles, citraconato de 5 a 20% en moles y mesaconato de 10 a 30% en moles de unidades de éster. Además, la comparación de los ejemplos 7, 8 y 9 muestra sorprendentemente que la alta HDT se determina más por la relación isomérica que por los dioles usados.

### Ejemplos 10-13

- 10 Después del procedimiento de síntesis clásico se prepararon diversas resinas usando un total de 732 g de ácido itacónico, citracónico y mesacónico como materiales de partida junto con x g de diversos dioles. El análisis de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz) reveló la relación entre los diversos componentes en la resina. A continuación se diluyó la resina con estireno y se determinaron el contenido en sólidos y la viscosidad. Se curaron las resinas después de dilución usando 0,5% en peso de una disolución de cobalto (NL-49P) seguido por 2% en peso de Trigonox 44B como peróxido y se determinaron las propiedades mecánicas. Véase la Tabla 4.

Tabla 4

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Diol usado				
1,2-propanodiol (g)	164,8		235,5	253,2
1,3-propanodiol (g)			235,5	
2,3-butanodiol (g)	362,6	557,8		
Isosorbida (g)				226,14
Itacónico en resina (RMN) (%)	45	52	76	66
Citracónico en resina (RMN) (%)	15	14	9	11
Mesacónico en resina (RMN) (%)	40	34	15	23
Sólidos (%)	64	65	64	65
Viscosidad @23°C (mPa.s)	496	744	735	780
Tiempo de gel (min)	124	124	189	130
Tiempo máximo (min)	142	142	212	141
Temperatura máxima (°C)	110	110	107	149
Resistencia a la tracción (MPa)	70	50	65	76
Módulo de tracción (GPa)	3,7	3,7	3,1	3,5

## ES 2 525 146 T3

Elongación en la rotura (%)	2,2	1,4	2,7	3,4
Resistencia a la flexión (MPa)	94	90	112	120
Modulo de flexión (GPa)	3,6	3,8	3,4	3,5
HDT (°C)	91	89	96	98
Dureza Barcol	43	43	43	48

Estos ejemplos demuestran además que se pueden usar varios dioles para preparar el poliéster insaturado según la invención incluyendo dioles que son más difíciles de policondensar tales como 2,3-butanodiol e isosorbida.

**REIVINDICACIONES**

1. Resina de poliéster insaturado que comprende unidades de éster de itaconato como insaturación reactiva, en la que la resina comprende unidades de éster de itaconato, citraconato y mesaconato.
- 5 2. Resina de poliéster insaturado según la reivindicación 1, en la que la resina comprende unidades de éster de itaconato, citraconato y mesaconato en una cantidad de desde 40 a 90% en moles de itaconato, de 2 a 30% en moles de citraconato y de 5 a 40% en moles de mesaconato, en que 100 % en moles es la cantidad total de unidades de éster itaconato, citraconato y mesaconato.
- 10 3. Resina de poliéster insaturado según la reivindicación 1, en la que la resina comprende unidades de éster itaconato, citraconato y mesaconato en una cantidad de desde 50 a 80% en moles de itaconato, de 5 a 20% en moles de citraconato y de 10 a 30% en moles de mesaconato, en que 100 % en moles es la cantidad total de unidades de ésteres itaconato, citraconato y mesaconato.
- 15 4. Resina de poliéster insaturado según la reivindicación 1, en la que la resina comprende unidades de éster itaconato, citraconato y mesaconato en una cantidad de desde 55 a 65 % en moles de itaconato, de 15 a 20 % en moles de citraconato y de 18 a 28 % en moles de mesaconato, en que 100 % en moles es la cantidad total de unidades de ésteres itaconato, citraconato y mesaconato.
- 20 5. Resina de poliéster insaturado según la reivindicación 1, en la que la resina comprende unidades de éster itaconato, citraconato y mesaconato en una cantidad de desde 70 a 80% en moles de itaconato, de 10 a 20% en moles de citraconato y de 10 a 15% en moles de mesaconato, en que 100 % en moles es la cantidad total de unidades de ésteres de itaconato, citraconato y mesaconato.
- 25 6. Poliéster insaturado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos 25% en peso de los bloques de construcción de ácido dicarboxílico del poliéster insaturado son bloques de construcción de ácido itacónico.
7. Poliéster insaturado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el 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.
8. Resina de poliéster insaturado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de poliéster insaturada comprende además bloques de construcción de isosorbida y/o 1,3-propanodiol.
9. Composición de resina que comprende el poliéster insaturado según la reivindicación 1-8 y que comprende además diluyente reactivo.
- 30 10. Composición de resina según la reivindicación 9, en la que la composición comprende estireno, itaconato de dimetilo y/o un compuesto que contiene metacrilato como diluyente reactivo.
11. Objeto o parte estructural curada obtenida por curado de una composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 9-10, con un iniciador.
12. Objeto o parte estructural curada según la reivindicación 11, en la que el iniciador comprende un peróxido.
- 35 13. Uso de un objeto o parte estructural curada según la reivindicación 11 ó 12, en partes de automóviles, navíos, anclaje químico, cubierta del tejado, construcción, contenedores, revestimiento, tuberías, tanques, revestimiento de suelos o aspas de molino.
14. Composición de recubrimiento en polvo que comprende una resina de poliéster insaturado según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.