

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 204**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/08** (2006.01)

**C08G 63/52** (2006.01)

**C08G 63/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2011 E 11724372 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2596045**

54 Título: **Resinas de poliéster insaturado modificado por sustitución, por ácido láctico, de un componente ácido y alcohol del poliéster**

30 Prioridad:

**22.07.2010 FR 1003105**

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

**18.06.2015**

73 Titular/es:

**CCP COMPOSITES (100.0%)  
16-32 rue Henri Regnault, La Défense 6  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**CLEDAT, GUILLAUME;  
GADEA UGARTE, ÓSCAR;  
MAZAJCZYK, JÉRÔME y  
ROYO, JOSÉ IGNACIO**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 538 204 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

Resinas de poliéster insaturado modificado por sustitución, por ácido láctico, de un componente ácido y alcohol del poliéster

5

**[0001]** La invención se refiere a una resina de poliéster insaturado modificada con un materia de partida de origen renovable que es el ácido láctico, una composición termoestable que comprende a la misma y los diversos usos de esta resina y la composición termoestable, en particular para piezas moldeadas, por ejemplo BMC (compuesto de moldeo a granel), SMC (compuesto de moldeo por hoja) y productos pultrusionados, o para objetivos generales, por ejemplo, en recubrimientos, adhesivos, laminados, sellantes, o productos de inyección RTM (moldeo por transferencia de resina) o moldeados por pulverización.

10

**[0002]** Las resinas de poliéster insaturado son resinas sintéticas bien conocidas por los expertos en la materia, como es su utilidad en la preparación de piezas compuestas moldeadas o laminadas o en forma de recubrimientos de superficie con un alto rendimiento mecánico y ventajas significativas en comparación con los metales (piezas más ligeras para un alto rendimiento y con un mejor rendimiento de resistencia al impacto). En cuanto a otras resinas sintéticas, cada vez más se plantea la cuestión del impacto ambiental que resulta de la síntesis y el uso de estas resinas en sus diversas aplicaciones, en particular la cuestión de la toxicidad, las emisiones de VOC, la disponibilidad a largo plazo de los componentes utilizados en su síntesis y el reciclaje de los productos finales en un contexto de desarrollo global sostenible sin dañar el medio ambiente o al ser humano. En este contexto, la cuestión surge de la sustitución de los componentes de estas resinas de origen del petróleo (una fuente agotable) por componentes de origen natural renovables, a menudo referidos como "de base bio", ya que dichos componentes son más respetuosos con el medio ambiente y compatibles con el desarrollo sostenible.

15

20

**[0003]** El ácido láctico, que lleva un grupo hidroxilo y una función de ácido carboxilo, es un ejemplo de un material de partida renovable de origen agrícola de la fermentación de almidón y azúcares. El documento EP1444285 describe, por ejemplo, el uso de oligómeros de ácido láctico en la policondensación con un monómero bifuncional insaturado, tal como ácido itacónico y un polioliol, para preparar polímeros biodegradables con una relación molar alta de ácido láctico con respecto al monómero bifuncional insaturado (diácido) (80-95% frente al 5-20%). Sin embargo, la alta cantidad de ácido láctico debería afectar a la resistencia al agua (hidrólisis) del producto final, así como sus niveles de rendimiento mecánico y su resistencia química, dado el bajo grado de insaturación de la resina insaturada obtenida (1 insaturación para 4 a 10 unidades de ácido láctico).

25

30

**[0004]** El documento US4.644.038 describe copolímeros insaturados que llevan insaturaciones laterales de vinilo por copolimerización de ácido láctico (dímero cíclico) y de un epoxi insaturado.

35

**[0005]** El documento WO 2006/053936 describe copolímeros de hidroxiácidos con dioles que se modifican en el extremo de la cadena con grupos insaturados, tales como polímeros reticulados biodegradables.

40

**[0006]** La dificultad de esta estrategia es encontrar un compromiso en la elección de estos componentes de sustitución de modo que, a la vez que se permite esta sustitución, los niveles de rendimiento de aplicación de las resinas que resultan de la misma no se ven afectados de manera significativa y, si es posible (aún más difícil), se mejoren en comparación con el rendimiento de las resinas convencionales. Además, en la síntesis actual de resinas de poliéster, algunas reacciones laterales (tales como la ciclación de glicoles) generan una pérdida de glicol, lo que requiere el uso anticipado de un exceso significativo de glicol para compensar esta pérdida, pero este sobreconsumo de glicol (en exceso significativo con respecto al ácido) da lugar a una pérdida del material partida y también a la contaminación de las aguas madre de esterificación que requieren por tanto un tratamiento para eliminar el exceso de glicol. Otras reacciones secundarias (adición de glicol a maleico del tipo Ordelt) afectan al control y la reproducibilidad de la estructura de la resina final así obtenida. Más particularmente, la reacción secundaria de Ordelt es una adición de tipo Michael de glicol al doble enlace del ácido insaturado. Esta reacción no deseada proporciona una estructura ramificada y reduce la insaturación del polímero durante su síntesis. El control de la estructura del polímero y una parte de la reactividad del poliéster se pierden debido a esta reacción. La estructura final de la resina obtenida está por lo tanto afectada por estas reacciones secundarias que, consecuentemente, afectan también la estructura final reticulada unida y, por lo tanto, el rendimiento mecánico de la red tridimensional obtenida. También surge la cuestión del tratamiento de los efluentes acuosos que contienen dicho glicol (contaminación + costes del tratamiento de efluentes). Más particularmente, en el contexto de reciclaje de los productos finales obtenidos a partir de estas resinas, existe una necesidad creciente para desarrollar resinas que permitan el reciclaje potencial de los productos finales con un grado de biodegradabilidad (particularmente en presencia de microorganismos) mejorado en comparación con las resinas no modificadas. Este grado de biodegradabilidad se controla con el tiempo dependiendo según la utilización pretendida.

45

50

55

60

**[0007]** Más particularmente, la presente invención se refiere al desarrollo de una resina modificada mediante la sustitución parcial o total por ácido láctico (tanto el componente ácido como alcohol), de ciertos componentes de origen no renovable, por ejemplo anhídrido o diácido ftálico, y/o la sustitución parcial para el anhídrido maleico o ácido fumárico para el componente ácido y polioliol entre dipropilenglicol (DPG) y/o dietilenglicol (DEG) en el componente polioliol, sin afectar el rendimiento mecánico esencial de la resina final, con un mejor control de las

65

reacciones secundarias y de la pérdida de glicol y una mejor reproducibilidad de la estructura final de la resina resultante (% de la estructura de Ordelt reducida). Más particularmente, la presencia de ácido láctico confiere a la resina obtenida una mejor capacidad para la humectabilidad de fibras de vidrio y cargas. Aún más particularmente, para ciertas composiciones más específicas de poliéster insaturado en el que una parte de anhídrido maleico o de ácido fumárico (insaturado) está sustituido por el ácido láctico (saturado), sorprendentemente se observó que, a pesar de la reducción de la densidad de reticulación de los productos finales obtenidos, su rendimiento mecánico no se ve afectado como era lógico esperar. Las composiciones de referencia para comparar el efecto de la modificación por ácido láctico son composiciones típicas utilizadas para ciertas aplicaciones previstas que serán mejoradas por esta invención.

**[0008]** El primer objeto de la invención se refiere a una resina de poliéster insaturado que comprende al menos un poliéster insaturado a) modificado por ácido láctico bajo condiciones específicas para la sustitución del anhídrido ftálico o de un polioliol de dicho poliéster a) y al menos un comonomero b) que es copolimerizable con dicho poliéster a).

**[0009]** El segundo objeto de la invención es una composición termoestable que comprende al menos una resina tal como se define según el objeto principal de la invención.

**[0010]** Un objetivo de la invención es la utilización de la resina según el primer objeto de la invención como aglutinante en las composiciones termoestables y más particularmente para composiciones de moldeo o de uso general.

**[0011]** Finalmente, la invención se refiere también a los productos finales obtenidos mediante la reticulación de al menos una resina tal como se define según el primer objeto de la invención o al menos una composición termoestable tal como se define en el segundo aspecto de la invención. Más particularmente, estos productos son para uso general, por ejemplo recubrimientos, adhesivos, sellantes, hormigón poliméricos o laminados o productos moldeados por inyección RTM o moldeados por pulverización, o cuando estos productos finales son piezas moldeadas mediante moldeo por inyección, moldeo por compresión o moldeo por pultrusión.

**[0012]** El primer objeto de la presente invención se refiere por tanto a una resina de poliéster insaturado que comprende: a) al menos un poliéster insaturado y b) al menos un comonomero que es copolimerizable con dicho poliéster, dicho poliéster insaturado a) estando modificado por ácido láctico como sustitución en la composición de un poliéster inicial, para:

i) hasta el 90% molar, preferiblemente hasta el 80% y más preferiblemente hasta el 60% molar del anhídrido ftálico del componente ácido de dicho poliéster inicial, cuyo componente ácido comprende del 20 al 80% molar, preferiblemente del 30 al 70% molar de anhídrido maleico (MA) y/o de ácido fumárico, y del 80 al 20% molar, preferiblemente del 70 al 30% molar de anhídrido ftálico (PA), y cuyo componente polioliol comprende del 50 al 100% molar de propilenglicol (PG), preferiblemente el 100% molar de PG, y del 0 al 50% molar de un polioliol adicional seleccionado entre etilenglicol (EG) y/o dietilenglicol (DEG) y/o dipropilenglicol (DPG) y/o 1,3-butilenglicol y/o 1,4-butanodiol y/o neopentilglicol (NPG), o

ii) hasta el 100% molar, preferiblemente hasta 90% molar de un polioliol seleccionado entre DPG y/o DEG, que está presente en una cantidad molar global inicial que varía hasta el 50%, preferiblemente hasta el 40% del componente polioliol de dicho poliéster inicial y comprendiendo dicho componente polioliol adicionalmente PG, siendo el componente ácido de dicho poliéster inicial anhídrido maleico (MA) y/o ácido fumárico, y opcionalmente, en presencia de hasta el 20% molar de anhídrido ftálico (PA), y en este caso, siendo también dicho anhídrido ftálico inicial hasta el 100% molar sustituido por ácido láctico, preferiblemente 100% molar sustituido por ácido láctico.

**[0013]** La relación molar de ácido láctico con respecto al componente ácido (sin incluir el ácido láctico) de dicho poliéster a) es de 0,4 a 1,75 y el poliéster insaturado es el producto de una reacción de una etapa de una mezcla de reacción que comprende dichos componentes de ácido y polioliol después de su sustitución por ácido láctico tal como se define en el punto i) o ii).

**[0014]** Preferiblemente, la relación molar de ácido láctico con respecto al total de polioliol, sin incluir el ácido láctico, varía de 0,4 a 1,75 y preferiblemente de 0,4 a 1,5.

**[0015]** Los ejemplos preferidos de poliéster a) de acuerdo a la opción i) o ii) incluyen los siguientes:

- en la opción i), dicho poliéster a) es el producto de una reacción de una etapa de una mezcla de reacción que comprende, en moles: MA 0,3-0,6/PA 0,1-0,4/LA 0,5-0,8/PG 0,5-0,8.

- en la opción ii), dicho poliéster a) es el producto de una reacción de una etapa de una mezcla de reacción que comprende, en moles: MA 0,6-1,0/PA 0,0-0,2/LA 0,3-0,8/PG 0,4-0,7/DPG 0,0-0,4/DEG 0,0-0,3.

**[0016]** El comonomero b) tal como se define aquí anteriormente puede ser al menos un monómero seleccionado entre:

b1) monómeros aromáticos de vinilo, preferiblemente estireno y/o viniltoluenos y/o divinilbencenos o trivinilbencenos,  $\alpha$ -metilestireno, más preferiblemente estireno, y/o

b2) monómeros (met)acrílicos, preferiblemente seleccionados entre: metacrilato de metilo (MMA), (met)acrilato de butilo ((M)ABu), (met)acrilato de isobornilo (IBo(MA)), (met)acrilato de hidroxietilo (HE(M)A), (met)acrilato de hidroxipropilo (HP(M)A), (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo (THF(M)A), di(met)acrilato de 1,4-butanodiol (BDD(M)A), di(met)acrilato de dietilenglicol (DEGD(M)A), di(met)acrilato de dipropilenglicol (DPGD(M)A), di(met)acrilato de tripropilenglicol (TPGD(M)A), di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol (BGD(M)A), di(met)acrilato de etilenglicol (EGD(M)A), di(met)acrilato de hexanodiol (HDD(M)A), tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPT(M)A), tetra(met)acrilato de pentaeritritol, y di(met)acrilato de neopentilglicol (NPGD(M)A),  
 b3) monómeros alílicos, en particular: ftalato de dialilo (DAP), alil glicidil éter (AGE), metacrilato de alilo (AMA), y preferiblemente, el comonómero b) es estireno.

[0017] La cantidad de comonómero b) en dicha resina, según la invención, puede variar entre del 25 al 55%, preferiblemente del 25 al 40% y más preferiblemente del 25 al 35% en peso con respecto al peso total de a) + b), y por el contrario, la cantidad de poliéster insaturado a) puede variar del 45 al 75%, preferiblemente del 60 al 75% y más preferiblemente del 65 al 75% en peso con respecto a a) + b).

[0018] Según una primera opción, dicho poliéster a) modificado por ácido láctico es tal como se define según el punto i) anterior. Según una segunda opción, dicho poliéster a) modificado por ácido láctico es tal como se define según el punto ii) definido anteriormente.

[0019] En el caso de la primera opción i), dicho componente poliol PG también puede sustituirse por ácido láctico en una cantidad molar de hasta el 40%, preferiblemente hasta el 30%. Según un caso particular de esta primera opción, el ácido láctico puede sustituir del 25 al 80% molar y preferiblemente del 25 al 60% molar de dicho anhídrido ftálico (PA). También según esta opción i), tal como se define aquí anteriormente, dicho componente poliol de dicho poliéster inicial puede comprender, según un caso más particular, del 50 al 100% molar de PG, preferiblemente el 100% molar de PG, y del 0 al 50% de un poliol adicional seleccionado entre: etilenglicol (EG) y/o dietilenglicol (DEG) y/o dipropilenglicol (DPG) y/o 1,3-butilenglicol y/o 1,4-butanodiol y/o neopentilglicol (NPG). Según un caso particular preferido de esta opción i), dicho componente poliol de dicho poliéster inicial es el 100% molar (o está compuesto del 100%) de PG.

[0020] En el caso en que el poliéster a) se defina según la opción ii) definida anteriormente, según un caso más particular, el ácido láctico puede sustituir hasta el 100%, preferiblemente del 50 al 100% y más preferiblemente del 75 al 100% molar de dicho poliol inicial seleccionado entre DEG y/o DPG. Según otra realización preferida de esta opción ii), sólo el DPG (entre DEG y DPG) está presente como poliol inicial y hasta el 50%, preferiblemente hasta el 40% molar de dicho componente poliol de dicho poliéster inicial y además de PG, estando el DPG 100% molar sustituido por ácido láctico. Aún según la opción ii) y un caso aún más particular, además del anhídrido maleico y/o el ácido fumárico, hasta el 20% molar de anhídrido ftálico está presente en el componente ácido del poliéster inicial y dicho anhídrido ftálico está 100% sustituido por ácido láctico. Según un caso preferido de esta opción ii), dicho componente ácido de dicho poliéster inicial está un 100% compuesto de anhídrido maleico y/o ácido fumárico. Según otra realización particular de esta opción ii), el DPG y el DEG están ambos presentes como polioles iniciales en el poliéster inicial, con una relación molar inicial de DEG/DPG de 1/2 a 2/1 y estando ambos 100% sustituidos por ácido láctico, y estando también el anhídrido maleico inicial sustituido hasta el 25% molar por ácido láctico.

[0021] Según una realización más particular de la opción ii) de la resina según la invención, el ácido láctico sustituye (además de los polioles DEG/DPG), hasta 40% molar de anhídrido maleico del poliéster inicial.

[0022] El segundo objeto de la invención se refiere a una composición termoestable que comprende al menos una resina tal como se define anteriormente según la invención. Esta composición termoestable puede ser una composición que es reticulable por peróxido, a alta temperatura, que significa una temperatura por encima de 90°C, o a temperatura ambiente, que aquí significa una temperatura que varía de 15 a 35°C, o a temperatura moderada, que aquí significa una temperatura por encima de 35 y hasta 90°C y en presencia de un acelerador, o es una composición reticulable bajo radiación.

[0023] Según una primera posibilidad, la composición termoestable según la invención comprende una resina de la invención tal como se define en la opción i) anterior. Más particularmente, según esta opción i) para la elección de la resina, esta composición termoestable es una composición que es capaz de convertirse a temperatura ambiente o a temperatura moderada, preferiblemente una composición de uso general, que puede ser una composición que comprende cargas o que no comprende cargas, y más preferiblemente, es una composición que es capaz de convertirse, o para utilizar en una composición que es capaz de convertirse, a temperatura ambiente o temperatura moderada, para recubrimientos, adhesivos, hormigón polimérico, sellantes o una composición destinada al moldeo por inyección RTM, moldeo por pulverización y para laminación manual.

[0024] Según una segunda posibilidad, dicha composición termoestable de la invención comprende al menos una resina según la invención tal como se define en la opción ii) descrita anteriormente. Más particularmente, en este caso, es una composición de moldeo, y preferiblemente, una composición de moldeo a alta temperatura, y

particularmente preferiblemente, una composición para SMC o BMC o para pultrusión o para su uso en esta aplicación.

5 **[0025]** La presente invención también cubre el uso de una resina según la invención tal como se define aquí anteriormente, como aglutinante en una composición termoestable tal como se describe anteriormente y según la elección de la resina de la invención según la opción i) o ii) descritas aquí anteriormente.

10 **[0026]** De este modo, si la elección de la resina de la invención es según la opción i), en este caso, el uso particular como aglutinante es en composiciones de uso general que son capaces de convertirse a temperatura ambiente o a temperatura moderada, que son composiciones que comprenden cargas o que no comprenden cargas, y que son preferiblemente para recubrimientos, adhesivos, hormigón polimérico o sellantes, o composiciones destinadas al moldeo por inyección RTM, moldeo por pulverización y para laminación manual.

15 **[0027]** En el caso de la elección de la resina de la invención según la opción ii), el uso particular como aglutinante es en composiciones de moldeo y preferiblemente para composiciones de moldeo a alta temperatura, y más preferiblemente, para SMC y BMC y para pultrusión.

20 **[0028]** Las composiciones termoestables que comprenden la resina según la invención se pueden usar en las composiciones reticulables por peróxido o en composiciones reticulables por radiación. Como ejemplos de radiación se pueden mencionar la radiación UV o haz de electrones.

**[0029]** La presente invención también se refiere a un proceso para preparar una resina tal como se define según la invención, comprendiendo dicho proceso la sustitución, por ácido láctico, en la composición de un poliéster insaturado inicial, de:

25 i) hasta el 90% molar, preferiblemente hasta el 80% y más preferiblemente hasta el 60% molar del anhídrido ftálico del componente ácido de dicho poliéster inicial, cuyo componente ácido comprende del 20 al 80% molar, preferiblemente del 30 al 70% molar de anhídrido maleico (MA) y/o de ácido fumárico, y del 80 al 20% molar, preferiblemente del 70 al 30% molar de anhídrido ftálico (PA), y cuyo componente poliol comprende del 50 al 100% molar de propilenglicol (PG), preferiblemente el 100% molar de PG, y del 0 al 50% molar de un poliol adicional seleccionado entre etilenglicol (EG) y/o dietilenglicol (DEG) y/o dipropilenglicol (DPG) y/o 1,3-butilenglicol y/o 1,4-

30 butanodiol y/o neopentilglicol (NPG), o  
ii) hasta el 100% molar, preferiblemente hasta el 90% molar de un poliol seleccionado entre DPG y/o DEG, que está presente en una cantidad molar global inicial que varía hasta el 50%, preferiblemente hasta el 40% del componente poliol de dicho poliéster inicial y comprendiendo dicho componente poliol adicionalmente PG, siendo el componente ácido de dicho poliéster inicial anhídrido maleico (MA) y/o ácido fumárico, y opcionalmente, en presencia de hasta el 20% molar de anhídrido ftálico (PA), y en este caso, siendo también dicho anhídrido ftálico inicial hasta el 100% molar sustituido por ácido láctico, preferiblemente 100% molar sustituido por ácido láctico;

35 en la que la relación molar de ácido láctico con respecto al componente ácido (sin incluir el ácido láctico) de dicho poliéster a) es de 0,4 a 1,75;  
40 y en el que dicho poliéster insaturado es el producto de una reacción de una etapa de una mezcla de reacción que comprende dichos componentes de ácido y poliol después de su sustitución por ácido láctico tal como se define en el punto i) o ii).

45 **[0030]** Con respecto al resto, la preparación de la resina es como con una resina de poliéster convencional, con una preparación bien conocida para los expertos en la materia, a excepción de un tiempo de reacción ligeramente más largo que puede reducirse mediante el uso de un catalizador de policondensación conocido, por ejemplo sales de metales y, en particular, sales, orgánicos de estaño o de titanio. La presencia de ácido láctico como sustitución para un anhídrido o componente ácido y/o para un componente poliol permite un mejor control de la estructura de la resina de poliéster insaturado debido a la reducción o la eliminación de reacciones de adición de glicol en las insaturaciones del poliéster insaturado y la reducción o la eliminación de la pérdida de glicol en las aguas madre de condensación (aguas residuales) debido a la ausencia o la reducción en la necesidad de aumentar el contenido de glicol para ajustar la estequiometría de las funciones ácido/alcohol. No sólo hay un mejor control de la estequiometría y de la estructura y, consecuentemente, de los niveles de rendimiento (mecánico) final de la resina, sino también existe una menor necesidad de tratar las aguas residuales.

55 **[0031]** Finalmente, la invención también se refiere a los productos finales reticulados que resultan de la reticulación de al menos una resina tal como se define según la invención o de al menos una composición termoestable tal como se define según la invención descrita anteriormente.

60 **[0032]** Entre estos productos, como ejemplos se pueden citar los siguientes:

- piezas moldeadas de SMC para automóviles o camiones de motor o aparatos electrodomésticos, o de equipamientos ferroviarios, eléctricos y electrotécnicos, para resinas según la opción ii), tal como se define aquí anteriormente;
- mármol artificial, para resinas según la opción i) tal como se define aquí anteriormente;
- 65 - paneles interiores para decoración, para resinas según la opción ii);

- paneles exteriores con protección con recubrimiento en gel y/o pintura: energía, transporte, construcción, decoración, para resinas según la opción i);
- productos para usos sanitarios: para el respaldo de bañeras, forjado sanitario con recubrimiento en gel o ABS como capa protectora, para resinas según la opción i);
- perfiles pultrusionados para la producción de equipos para la industria de la construcción, o para aplicaciones ferroviarias, eléctricas o electrotécnicas, por ejemplo aplicaciones de interior, tales como guías de cables, para resinas según la opción ii).

**[0033]** Más particularmente, estos productos finales son productos para uso general y resultan de la reticulación de al menos una resina tal como se define según la opción i) descrita aquí anteriormente o resultan de la reticulación de una composición termoestable que la contiene. Más particularmente, son recubrimientos, adhesivos, sellantes, hormigón polimérico o laminados o productos moldeados por inyección RTM o moldeados por pulverización.

**[0034]** Según otro caso particular, dichos productos finales según la invención resultan de la reticulación de al menos una resina según la invención tal como se define en la opción ii) descrita aquí anteriormente, o de la reticulación de una composición termoestable que contiene a la misma y son piezas moldeadas mediante moldeo por inyección, moldeo por compresión o moldeo por pultrusión.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

1) Materiales de partida utilizados y referencias

**[0035]**

Tabla 1: Materiales de partida

Nombre	Abreviatura utilizada	Origen (proveedor)	Nombre químico	Función	Pureza (%)
PURAC® 88 T (ácido láctico)	LA	PURAC	ácido (L)-láctico en solución acuosa	Modificador de poliéster a)	88
Anhídrido maleico	MA	Lonza	Anhídrido maleico	Componente ácido	>99,7
Anhídrido ftálico	PA	Lanxess	Anhídrido ftálico	Componente ácido	>99,8
Propilenglicol	PG	Helm AG	Propilenglicol	Componente alcohol	>99,5
Dietilenglicol	DEG	Helm AG	Dietilenglicol	Componente alcohol	>99,5
Dipropilenglicol	DPG	Bayer	Dipropilenglicol	Componente alcohol	>99,7
Estireno	St	Total Petro Chemicals	Estireno	Comonomero b)	>99,7
Acelerador NL-49 P (Co 1%)	Co 1%	AKZO Nobel	Solución de sal de 2-etil-hexanoato de cobalto al 1% en un éster alifático	Acelerador de la descomposición de peróxido	Solución
Butanox® M50	PMEC	AKZO Nobel	Peróxido de metil etil cetona en solución en ftalato de dimetilo Oxígeno activo: 8,8-9,0%	Iniciador de polimerización de radicales/peróxido	Solución

2) Preparación de resinas modificadas por ácido láctico y resinas de referencia estándar

2.1) Procedimiento general

**[0036]** La mezcla de reacción se carga en el reactor agitado y a continuación se calienta con una manta térmica hasta un intervalo de temperatura (180-220°C) siendo la temperatura regulada y manteniendo la mezcla de reacción bajo una atmósfera inerte de nitrógeno durante toda la reacción. El agua formada por la reacción se evapora y se condensa en un condensador, se recupera posteriormente en un recipiente y se mide en el tiempo para obtener una primera información sobre el grado de conversión obtenido para la policondensación.

5 [0037] Los criterios para parar y controlar la reacción son el índice de acidez, el número de hidroxilos y la viscosidad, que se miden en muestras tomadas en el tiempo. La viscosidad de la resina se controla por el procedimiento de caída de bola: la muestra se coloca en un tubo, se sumerge en un baño termostático y se mide el tiempo que necesita la bola para viajar una distancia determinada. Cuanto más resina se condensa, más tiempo tarda la bola en caer: con el progreso de la policondensación, existe un aumento en el peso molecular y por lo tanto en la viscosidad del polímero así medido.

10 [0038] Cuando se cumplen los criterios de parada, el poliéster insaturado (a) se enfría hasta una temperatura suficiente para que su viscosidad permita su dilución en el comonomero y a continuación el poliéster así enfriado se diluye en un comonomero (b): en este caso estireno para obtener una resina que se puede utilizar fácilmente en términos de viscosidad. Los aditivos y/o inhibidores de la polimerización que evitan la polimerización (reticulación) de la resina, incluso en ausencia de catalizador (iniciador), se añaden de antemano al reactor.

15 2.2) Composiciones de resinas (véase la tabla 2)

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 2: Componentes ácido y poliol y ácido láctico de las resinas analizadas

REF	Poliéster insaturado a)											Comonomero b)
	MA (mol)	PA (mol)	PG (mol)	DEG (mol)	DPG (mol)	LA (mol)	OH/CO <sub>2</sub> H	Componente sustituido y %	% molar LA/componente ácido (excluyendo LA)	% LA/resina (peso)	% peso de estireno en a) + b)	
Comparativo 1	0,35	0,65	1,07	0	0	0	1,07	0	0	0	33	
Comparativo 2	1,0	0	0,67	0	0,38	0	1,05	0	0	0	33	
Comparativo 3	0,82	0,18	0,68	0,20	0,15	0	1,03	0	0	0	32,7	
1	0,35	0,325	0,745	0	0	0,65	1,07	PA=50 PG=30,4	96	58,3	34,3	
2	0,62	0	0,67	0	0	0,76	1,00	DPG=100 MA=38	123	66,3	32,7	
3	0,82	0	0,665	0,185	0	0,36	1,03	PA=100 DPG=100 DEG=7,5 PG=2,2	44	44,1	35,6	
4	0,65	0	0,68	0	0	0,70	1,03	PA=100 DPG=100 DEG=100 MA=20,7	108	64,3	33,9	

[0039]

3) Caracterización fisicoquímica de las resinas preparadas: procedimientos y resultados3.1) Procedimientos5 3.1.1) Distribución molecular Mn/Mw

[0040] Las distribuciones moleculares se evalúan mediante cromatografía de exclusión de tamaño utilizando columnas Waters Ultrastaygel HR de 10.000 Å a 50 Å y un detector refractométrico diferencial con THF como eluyente y una calibración de poliestireno.

10

3.1.2) Viscosidad

[0041] La viscosidad se mide con un viscosímetro Brookfield a 25°C a 50 rpm (rotaciones por minuto). Los resultados de la viscosidad presentados en la tabla 3 están en dPa.s.

15

3.1.3) Ordelt

[0042] La reacción secundaria Ordelt es una adición de Michael del glicol al doble enlace del ácido insaturado.

20

[0043] La velocidad de esta reacción se mide mediante análisis de RMN (Makromol Chem 1984; 185, 2583), siguiendo los picos característicos de los espectros de hidrógeno (<sup>1</sup>H) y carbono (<sup>13</sup>C). Esta velocidad corresponde al % de dobles enlaces saturados por esta reacción de adición.

3.1.4) Índice de acidez y OH

25

[0044] Estos índices se expresan en mg de KOH por g de poliéster a) seco (sin diluyente) y se miden según la norma ISO 2114:2000 para el índice de acidez y según la norma ISO 2554:1997 para el índice de hidroxilo (OH).

3.1.5) Reactividad (tiempo de gel)

30

3.1.5.1) Resinas usadas a temperatura ambiente o temperatura moderada (ejemplos de referencia: ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1)

35

[0045] En un vaso de precipitados de polipropileno se vierten 100 g de la resina y se coloca en un baño termostático a 25°C. A continuación se añaden al mismo 1,5% de acelerador (Akzo<sup>R</sup> NL49P) y 1,2% de "catalizador" o iniciador de polimerización radicalaria (Akzo<sup>R</sup> Butanox M50), se pone en marcha el cronómetro, se agita la mezcla y, utilizando una espátula de madera, se determina el tiempo después de que comienza la gelificación.

40

3.1.5.2) Resinas utilizadas a alta temperatura (ejemplos de referencia 2-4 y ejemplos comparativos 2-3)

[0046] El tiempo de gel se mide según la norma ISO 14848:1998.

45

3.2) Resultados

## [0047]

Tabla 3: Características fisicoquímicas de las resinas preparadas

REF	Mn/Mw	Índice de acidez	Índice de OH	% de estireno	Viscosidad dPa·s	Ordelt (%)	Reactividad (tiempo de gel) a 25°C (s)	Reactividad (tiempo de gel) ISO 14848 (s)
Comparativo 1	1200/5520	29,8	37,4	33,0	4,8	21,8	660	
Comparativo 2	2657/13037	22,3	30,7	33,0	14,2	8,4	-	56
Comparativo 3	2235/9170	23,6	36,5	32,7	11,1	12,6	-	101
1	1493/3568	29,0	42,6	34,3	4,4	4,4	515	-
2	2308/22958	19,4	49,4	32,7	11,6	9,0	-	<10
3	1886/15740	21,6	44,8	35,6	8,2	8,6	-	92
4	1940/6560	20,3	44,2	33,9	6,8	7,8	-	113

50

4) Pruebas de los niveles de rendimiento particulares de las resinas preparadas

4.1) Procedimientos

4.1.1) Glicol en las aguas madre de condensación

**[0048]** Este procedimiento cubre la determinación de compuestos volátiles, dioxanos, dioxolanos y glicoles en los destilados acuosos de la reacción de esterificación usando la técnica de cromatografía de gases con el procedimiento estándar interno.

4.1.2) Humectación de fibras

**[0049]** Para esta prueba comparativa, se utiliza fibra de vidrio en polvo 450 g/m<sup>2</sup>, se corta un cuadrado de aproximadamente 20 cm<sup>2</sup> y se colocan 20 g de resina no catalizada (sin iniciador) en el centro. La dispersión se mide después de 24 h; cuanto mayor es la dispersión; menos resina ha entrado en las fibras de vidrio y, por lo tanto, menos humecta estas fibras. Para esta prueba, es importante para las resinas comparadas tener sustancialmente la misma viscosidad (para esta, se ajusta la dilución si es necesario).

4.1.3) Propiedades de tracción

**[0050]** Las muestras de prueba se cortan a partir de una placa de resina que ha sido moldeada y reticulada entre dos placas de vidrio. El sistema catalizador empleado se compone de 1,5% de acelerador (Akzo<sup>R</sup> NL49P) y 1,2% de "catalizador" o iniciador de polimerización radicalaria (Akzo<sup>R</sup> Butanox M50). Las placas resultantes se recuran durante 16 horas a 80°C y 2 horas a 120°C. Las muestras de prueba se evalúan bajo tensión de tracción según la norma ISO 527-1:1993.

4.1.4) Propiedades de flexión

**[0051]** Muestras de prueba analizadas: las mismas condiciones que en 4.1.3). Las muestras de prueba preparadas de este modo se evalúan bajo tensión de flexión según la norma ISO 178:2003.

4.1.5) HDT

**[0052]** Las muestras de prueba se preparan como en 4.1.3). Se mide la HDT según la norma ISO 75-2:1999, método Ae.

4.2) Resultados (véase la tabla 4 a continuación)

**[0053]**

Tabla 4: Resultados de rendimiento

REF	Glicol en aguas madre de la esterificación ppm	Ordeit %	Humedabilidad de la fibra (cm <sup>2</sup> )	Propiedades de tracción			Propiedades de flexión			Resistencia al calor HDT (°C)
				Resistencia a la tracción (MPa)	Tensión a la rotura (%)	Módulo (GPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Deflexión a la rotura (%)	Módulo (GPa)	
Comparativo 1	21.000	21,8	145	61	2,1	3,942	89	4,4	3,895	48,5
Comparativo 2	44.000	9,4	116	30	1,0	3,475	80	3,85	3,900	111
Comparativo 3	36.000	12,6	144	35	1,1	3,500	70	4,05	3,300	107
1	2.480	4,8	197,7	59	2,0	3,776	117	7,7	3,708	58
2	1.010	3,4	123	35	1,25	3,460	70	3,35	3,680	120
3	1.130	8,6	142	30	1,2	2,810	65	5,00	2,730	106
4	1.420	7,8	166	30	1,1	3,100	65	6,5	2,400	97

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Resina de poliéster insaturado que comprende: a) al menos un poliéster insaturado y b) al menos un comonomero, copolimerizable con dicho poliéster, **caracterizada porque** dicho poliéster a) es un poliéster insaturado modificado por ácido láctico como sustitución en la composición de un poliéster inicial de:
- 10 i) hasta el 90% molar de anhídrido ftálico del componente ácido de dicho poliéster inicial, cuyo componente ácido comprende del 20 al 80% molar de anhídrido maleico (MA) y/o ácido fumárico, y del 80 al 20% molar de anhídrido ftálico (PA), y cuyo componente poliol comprende del 50 al 100% molar de propilenglicol (PG) y del 0 al 50% molar de un poliol adicional seleccionado entre etilenglicol (EG) y/o dietilenglicol (DEG) y/o dipropilenglicol (DPG) y/o 1,3-butilenglicol y/o 1,4-butanodiol y/o neopentilglicol (NPG), o
- 15 ii) hasta el 100% molar de un poliol seleccionado entre DPG y/o DEG, que está presente en una cantidad molar global inicial que varía hasta el 50% del componente poliol de dicho poliéster inicial y comprendiendo dicho componente poliol adicionalmente PG, siendo el componente ácido de dicho poliéster inicial anhídrido maleico (MA) y/o ácido fumárico,
- porque** la relación molar de ácido láctico con respecto al componente ácido, sin incluir el ácido láctico, de dicho poliéster a) es de 0,4 a 1,75;
- 20 **porque** dicho poliéster insaturado a) es el producto de reacción de una etapa de una mezcla de reacción que comprende dichos componentes de ácido y polioles después de su sustitución por ácido láctico tal como se define en el punto i) o ii).
2. Resina, según la reivindicación 1, **caracterizada porque** dicho comonomero b) es al menos un monómero seleccionado entre:
- 25 b1) monómeros aromáticos de vinilo, preferiblemente estireno y/o viniltoluenos y/o divinilbencenos o trivinilbencenos,  $\alpha$ -metilestireno, más preferiblemente estireno, y/o
- b2) monómeros (met)acrílicos, preferiblemente seleccionados entre: metacrilato de metilo (MMA), (met)acrilato de butilo ((M)ABu), (met)acrilato de isobornilo (IBo(MA)), (met)acrilato de hidroxietilo (HE(M)A), (met)acrilato de hidroxipropilo (HP(M)A), (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo (THF(M)A), di(met)acrilato de 1,4-butanodiol (BDD(M)A), di(met)acrilato de dietilenglicol (DEGD(M)A), di(met)acrilato de dipropilenglicol (DPGD(M)A), di(met)acrilato de tripropilenglicol (TPGD(M)A), di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol (BGD(M)A), di(met)acrilato de etilenglicol (EGD(M)A), di(met)acrilato de hexanodiol (HDD(M)A), tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPT(M)A), tetra(met)acrilato de pentaeritritol, y di(met)acrilato de neopentilglicol (NPGD(M)A),
- 30 b3) monómeros alílicos, en particular: ftalato de dialilo (DAP), alil glicidil éter (AGE), metacrilato de alilo (AMA), y preferiblemente, el comonomero b) es estireno.
3. Resina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** dicho poliéster a) modificado por ácido láctico es tal como se define según el punto i) de la reivindicación 1 y **porque:**
- 40 - dicho componente poliol PG está sustituido por ácido láctico en una proporción molar que varía hasta el 40%, preferiblemente que varía hasta el 30%; y/o
- el ácido láctico sustituye del 25 al 80%, preferiblemente del 25 al 60% molar de dicho anhídrido ftálico (PA).
4. Resina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** dicho poliéster a) modificado por ácido láctico es tal como se define según el punto ii) de la reivindicación 1 y **porque:**
- 45 - sólo DPG está presente como un poliol inicial entre DEG y DPG y es hasta un 50%, preferiblemente un 40% molar de dicho componente poliol de dicho poliéster inicial, y éste adicionalmente a PG, estando dicho DPG sustituido el 100% molar por ácido láctico; o
- DPG y DEG están ambos presentes como polioles iniciales en el poliéster inicial, con una proporción molar de DEG/DPG inicial que varía de 1/2 a 2/1 y **porque** ambos están 100% sustituidos por ácido láctico, y porque el
- 50 anhídrido maleico inicial también está sustituido por ácido láctico hasta un 25% molar.
5. Resina, según la reivindicación 4, **caracterizada porque** además de anhídrido maleico y/o ácido fumárico, hasta el 20% molar de anhídrido ftálico está presente en el componente ácido del poliéster inicial y **porque** también está 100% sustituido por ácido láctico.
- 55 6. Resina, según la reivindicación 4, **caracterizada porque** el 100% de dicho componente ácido de dicho poliéster inicial consiste en anhídrido maleico y/o ácido fumárico; preferiblemente, el ácido láctico sustituye adicionalmente hasta el 40% molar de anhídrido maleico del poliéster inicial.
- 60 7. Composición termoestable **caracterizada porque** comprende al menos una resina tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, preferiblemente es una composición que se puede reticular con un peróxido, a alta temperatura, es decir, a una temperatura por encima de 90°C, o a temperatura ambiente, es decir, entre 15 y 35°C, o a una temperatura moderada, es decir a una temperatura por encima de 35°C y que puede variar hasta 90°C y en presencia de un acelerador, o es una composición que se puede reticular bajo radiación.
- 65

8. Composición, según la reivindicación 7, **caracterizada porque** dicha resina es tal como se define según la reivindicación 3, y **porque** es una composición que se puede transformar a temperatura ambiente, es decir, entre 15 y 35°C, o a una temperatura moderada, es decir, una temperatura por encima de 35°C y que puede variar hasta 90°C; preferiblemente es una composición que está rellena o no rellena para uso general.
9. Composición, según la reivindicación 8, **caracterizada porque** es una composición para recubrimientos, adhesivos, hormigón polimérico, sellantes o destinada a la inyección RTM, pulverización y laminación manual.
10. Composición, según la reivindicación 7, **caracterizada porque** dicha resina es tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, y **porque** es una composición de moldeo a alta temperatura, es decir, a una temperatura por encima de 90°C, preferiblemente una composición de moldeo a alta temperatura para SMC, BMC, pultrusión.
11. Utilización de una resina tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** se utiliza como aglutinante en una composición termoestable tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, preferiblemente dicha resina es tal como se define:  
 - según la reivindicación 3, y dicha utilización es en composiciones que se pueden transformar a temperatura ambiente o a temperatura moderada, preferiblemente para composiciones rellenas o no rellenas para recubrimientos, adhesivos, hormigón polimérico, sellantes o destinada a la inyección RTM, pulverización y laminación manual; o  
 - según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, para utilizar en composiciones de moldeo, preferiblemente para composiciones de moldeo a alta temperatura y más preferiblemente para SMC, BMC, pultrusión.
12. Utilización de una composición termoestable tal como se define  
 - según la reivindicación 7, **caracterizada porque** es una utilización en composiciones que se pueden reticular por un peróxido o mediante radiación; o  
 - según la reivindicación 8, **caracterizada porque** es una utilización en composiciones que se pueden transformar a temperatura ambiente, es decir, entre 15 y 35°C, o a temperatura moderada, es decir, a una temperatura por encima de 35°C y que puede variar hasta 90°C, preferiblemente para composiciones rellenas o no rellenas para uso general; o  
 - según la reivindicación 9, **caracterizada porque** es una utilización para recubrimientos, adhesivos, hormigón polimérico, sellantes o destinada a la inyección RTM, pulverización y laminación manual, o  
 - según la reivindicación 10, **caracterizada porque** es una utilización para SMC, BMC, pultrusión.
13. Procedimiento de preparación de una resina tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** comprende la sustitución por ácido láctico en la composición de un poliéster insaturado inicial, de:  
 i) hasta el 90% molar de anhídrido ftálico del componente ácido de dicho poliéster inicial, cuyo componente ácido comprende del 20 al 80% molar de anhídrido maleico (MA) y/o ácido fumárico, y del 80 al 20% molar de anhídrido ftálico (PA), y cuyo componente poliol comprende del 50 al 100% molar de propilenglicol (PG) y del 0 al 50% molar de un poliol adicional seleccionado entre etilenglicol (EG) y/o dietilenglicol (DEG) y/o dipropilenglicol (DPG) y/o 1,3-butilenglicol y/o 1,4-butanodiol y/o neopentilglicol (NPG), o  
 ii) hasta el 100% molar de un poliol seleccionado entre DPG y/o DEG, que está presente en una cantidad molar global inicial que varía hasta el 50% del componente poliol de dicho poliéster inicial y comprendiendo dicho componente poliol adicionalmente PG, siendo el componente ácido de dicho poliéster inicial anhídrido maleico (MA) y/o ácido fumárico,  
**porque** la relación molar de ácido láctico con respecto al componente ácido, sin incluir el ácido láctico, de dicho poliéster a) es de 0,4 a 1,75;  
**porque** dicho poliéster insaturado a) es el producto de reacción de una etapa de una mezcla de reacción que comprende dichos componentes de ácido y polioles después de su sustitución por ácido láctico tal como se define en el punto i) o ii).
14. Productos finales reticulados, **caracterizados porque** resultan de la reticulación de al menos una resina tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o de una composición termoestable tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.
15. Productos finales, según la reivindicación 14, **caracterizados porque**:  
 - son para uso general, y **porque** resultan de la reticulación de al menos una resina tal como se define según la reivindicación 3, o de la reticulación de una composición tal como se define según la reivindicación 8 ó 9, preferiblemente dichos productos finales son recubrimientos, adhesivos, sellantes, hormigón polimérico o laminados o productos de inyección RTM o de pulverización; o  
 - son piezas moldeadas en particular mediante inyección, compresión o pultrusión y **porque** resultan de la reticulación de al menos una resina tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, o de la reticulación de una composición tal como se define según la reivindicación 10.