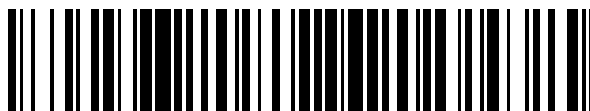


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 232**

51 Int. Cl.:

C08G 61/08 (2006.01)

C08G 63/52 (2006.01)

C08G 63/553 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

C08L 67/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2012 E 12706020 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2621999**

54 Título: **Poliéster insaturado libre de estireno**

30 Prioridad:

17.02.2011 US 201161443891 P

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

18.06.2015

73 Titular/es:

**CCP COMPOSITES US LLC (100.0%)
820 East 14th Avenue
North Kansas City, MO 64114, US**

72 Inventor/es:

**HSU, CHIH-PIN;
ZHAO, MING YANG y
VOEKS, STEVEN L.**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 538 232 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 libre de estireno

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

10 [0001] La presente invención se refiere a una composición de resina termoestable que comprende un polímero de poliéster insaturado que tiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados, que puede reticularse a través de una polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) o una combinación de ROMP y polimerización catiónica o con radicales libres. En realizaciones, la composición de resina de poliéster insaturado puede disolverse en un monómero de cicloolefina no sustituido o sustituido que contiene insaturación. No se utiliza monómero de estireno en este sistema de resina termoestable, y las propiedades de la resina curada pueden controlarse mediante el ajuste de las propiedades del polímero de poliéster insaturado.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

20 [0002] La fabricación de resinas de poliéster insaturado (UPR) es bien conocida en la técnica. Las resinas de poliéster insaturado se obtienen mediante la reacción de condensación de uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos o policarboxílicos saturados y un ácido o anhídrido dicarboxílico o policarboxílico insaturado con un glicol y/o un alcohol polihídrico. La resina de poliéster insaturado también se puede preparar a partir de ácido o ácidos o anhídrido o anhídridos dicarboxílicos o policarboxílicos insaturados con glicoles y/o alcohol o alcoholes polihídricos. La solución de resina de poliéster insaturado conocida tradicional también contiene monómero etilénicamente insaturado. El monómero etilénicamente insaturado puede ser cualquier monómero etilénicamente insaturado capaz de reticular la resina de poliéster insaturado mediante polimerización de adición de vinilo. Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados útiles son estireno, o-, m-, p-metil estireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, t-butilestireno, divinilbenceno, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo y mezclas de dos o más monómeros insaturados. El monómero preferido es el estireno porque proporciona una solución de monómero económico. La resina de poliéster insaturado convencional contiene habitualmente de 35 a 45% en peso de estireno y otros compuestos orgánicos volátiles (COV).

30 [0003] La presencia de grandes cantidades de estireno en dichas composiciones de resina da lugar a la emisión de vapores de estireno en la atmósfera de trabajo que constituye un peligro para el medio ambiente. En vista de este peligro ambiental, los gobiernos han establecido reglamentos que fijan las directrices relativas a los compuestos orgánicos volátiles que pueden liberarse a la atmósfera. La Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (EPA) ha establecido directrices que limitan la cantidad de estireno liberado a la atmósfera, estando dichas directrices programadas para su adopción o han sido adoptadas por varios estados de los Estados Unidos. Las directrices relativas al estireno, tales como las de la EPA, y las preocupaciones medioambientales son particularmente relevantes para la industria de compuestos que utiliza estireno que se emite a la atmósfera.

40 [0004] Para reducir el contenido de estireno y COV en resinas de poliéster insaturado, los investigadores han tratado de desarrollar composiciones de resina bajas en COV en las que los COV en la resina se mantienen en el nivel más bajo posible. Una forma de reducir los COV es reducir el peso molecular de la resina. Según la teoría física de polímeros, la viscosidad de los polímeros en el estado líquido depende principalmente del peso molecular promedio, por lo que es deseable para reducir el peso molecular promedio para un producto bajo en COV. Un peso molecular bajo conduce a una menor viscosidad y una menor necesidad de estireno. En comparación con la resina convencional, que tiene un mayor peso molecular y un mayor contenido de estireno, la resina baja en COV contiene habitualmente un 35% o menos contenido de estireno y COV. La resina de menor peso molecular tiene la ventaja de los VOC reducidos, pero también tiene desventajas con respecto a la resina convencional. La resina de menor peso molecular tiende a tener propiedades deficientes, tales como propiedades mecánicas bajas y una alta hidrólisis en aplicaciones en comparación con la resina convencional.

50 [0005] La producción de polímeros termoestables mediante polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP) de cicloolefinas es bien conocida en la técnica. Muchas patentes estadounidenses y extranjeras y referencias de la literatura se refieren a la ROMP de dicitopentadieno (DCPD) en presencia de una variedad de sistemas de catalizadores para metátesis de olefinas. El proceso de ROMP anterior implicaba el uso de un sistema catalizador de componentes múltiples. Se disolvieron el catalizador y activador de ROMP en diferentes corrientes de reactivos, y las diversas corrientes de reactivos se combinaron para formar polímeros termoestables durante el proceso de moldeo. La patente de Estados Unidos No. 4.426.502 describe un catalizador de compuesto de tungsteno o molibdeno, y un cocatalizador de haluro de alcoxialquilaluminio o haluro de ariloxialquilaluminio para polimerizar las olefinas cíclicas mediante un proceso de moldeo por inyección de reacción (RIM) a una temperatura elevada en un período de menos de aproximadamente 2 minutos. La patente de Estados Unidos No. 4.469.809 describe un sistema catalizador para metátesis de dos partes que contiene $WOCl_4$, WCl_6 o una combinación de WCl_6 más un alcohol o fenol como catalizador para la metátesis. Una segunda parte del sistema catalizador está comprendido de un activador, tal como $SnBu_4$, $AlEt_3$, $AlEt_2Cl$, $AlEtCl_2$, o compuestos similares. El activador también contenía una solución que incluye un éster, éter, cetona o nitrilo, que sirve para moderar la velocidad de polimerización. La patente de Estados Unidos No. 4.923.936 describe un sistema de catalizador y cocatalizador que

contiene organoamonio, organofosfonio, y heteropolimolibdatos y heteropolitungstos de organoarsenio como catalizador y alquilaluminio, haluros de alquilaluminio, haluros de alcoxialquilaluminio, haluros ariloxialquilaluminio como cocatalizador. La patente de Estados Unidos No. 5.194.534 describe un sistema catalizador de ROMP de dos componentes que contiene un compuesto de tungsteno-imido puro y un compuesto activador seleccionado entre organometálicos e hidruros organometálicos.

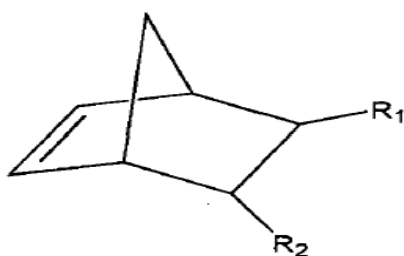
[0006] Sin embargo, en la reacción usando un catalizador de ROMP de múltiples componentes, el monómero debe estar altamente purificado, y deben evitarse venenos del catalizador, tales como agua y alcoholes. La patente de Estados Unidos No. 5.296.566 describe un sistema catalizador de un componente que contiene un metal de transición que es estable aire y a la humedad. El catalizador de un componente es una sal organometálica catiónica que contiene rutenio y osmio que tiene al menos un ligando de polieno. Las patentes de Estados Unidos Nos. 5.312.940, 5.342.909, y 5.831.108 describen un catalizador complejo de carbeno de rutenio u osmio útil como catalizador de un componente en ROMP, que es particularmente útil en la polimerización viva de olefinas cíclicas tensionadas y no tensionadas. Este tipo de catalizador de ROMP es estable en presencia de diversos grupos funcionales y es menos sensible a los venenos de catalizador presentes en el monómero con menor pureza. La patente de Estados Unidos No. 6.020.433 describe el uso del catalizador complejo de carbeno de rutenio u osmio para producir poliDCPD a partir de materiales de partida de grado DCPD inferior (contiene 81-86% de monómero DCPD). El grado DCPD inferior puede contener la impureza de varios grupos funcionales que incluyen hidroxilo, tiol, cetona, aldehído, éster, éter, amina, imina, amida, nitro, ácido carboxílico, disulfuro, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcoxi, y halógeno. La actividad del catalizador de ROMP de un componente también se puede mejorar mediante la adición de un segundo componente. La patente de Estados Unidos Nº 6.147.026 muestra que la adición de 1-alquinos que contienen un grupo hidroxilo aumenta la actividad catalítica de las fosfinas de rutenio y osmio muy sustancialmente y mejora considerablemente las propiedades de los polímeros.

[0007] El sistema catalizador de ROMP puede incluir también otro tipo de iniciadores para mejorar las propiedades del polímero termoestable. La patente de Estados Unidos No. 4.835.230 describe un sistema catalizador de ROMP con múltiples componentes que incluye un catalizador de metátesis, un activador del catalizador de metátesis, un moderador, y un iniciador de polimerización catiónica. Los polímeros y copolímeros de dicitopentadieno termoestables fabricados con este sistema catalizador de ROMP con múltiples componentes tienen una mayor Tg y HDT y un menor contenido de monómero residual. La patente de Estados Unidos No. 5.268.232 describe un artículo moldeado que comprende el producto de reacción de ROMP de una mezcla de monómero DCPD y grupo norborneno que contiene cicloolefinas en presencia de un catalizador de metátesis y un cocatalizador que es capaz de reticular los dobles enlaces insaturados. La patente de Estados Unidos No. 5.728.785 incluye un catalizador de ROMP complejo de un componente de carbeno de rutenio u osmio en presencia de un modificador o agente de reticulación. El polímero con una densidad de reticulación muy alta puede producirse con el sistema catalizador. También puede polimerizarse un monómero de cicloolefina con menor pureza (por ejemplo, 85-95% de dicitopentadieno (DCPD)) para formar un material altamente reticulado. La patente de Estados Unidos No. 6.204.347 utiliza un catalizador de ROMP de compuesto de rutenio y una fosfina terciaria que contiene al menos un radical alquilo secundario o radical cicloalquilo unidos al átomo de fósforo para curar una cicloolefina tensionada.

[0008] Se ha empleado una amplia gama de cicloolefinas sustituidas y no sustituidas como monómeros en el ROMP. Estas cicloolefinas sustituidas y no sustituidas incluyen olefinas monocíclicas, olefinas bicíclicas, olefinas policíclicas y monómeros heterocíclicos. Los sustituyentes son principalmente un grupo hidrocarburo, tal como radicales alquilo, cicloalquilo o ariilo. Los grupos funcionales también son posibles como sustituyentes en cicloolefinas. Los monómeros heterocíclicos contienen oxígeno, silicio o nitrógeno en la estructura del anillo. Los monómeros heterocíclicos tienen un interés especial en ROMP porque aportan enlaces químicos (por ejemplo, oxígeno, silicio y/o nitrógeno) distintos del carbono a la estructura de la cadena de polímero.

[0009] Tanto las cicloolefinas tensionadas como no tensionadas se pueden utilizar en la fabricación de polímero termoestable dependiendo del sistema catalizador de ROMP y las condiciones de reacción. La olefina bicíclica, la olefina policíclica y el monómero heterocíclico pueden tener una estructura de cicloolefina tensionada. Las cicloolefinas tensionadas utilizadas en la reacción de ROMP habitualmente son aductos de Diels-Alder de ciclopentadieno.

[0010] Los aductos de Diels-Alder adecuados tienen la fórmula I:



(I)

[0011] En la que R₁ y R₂, cada uno independientemente del otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₁-C₁₂ fenilo, toliilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, halógeno, ciano, hidroxialquilo C₁-C₁₂ o haloalquilo C₁-C₁₂, o R₁ y R₂ junto con los átomos de carbono de unión son un anillo de cinco o seis miembros.

5 [0012] Los aductos de Diels-Alder de ciclopentadieno más comunes son: dicitopentadieno (DCPD), norborneno, norbornadieno, ciclohexenilnorborneno, tetraciclododeceno, 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y metiltetraciclododeceno. Las olefinas policíclicas se preparan haciendo reaccionar adicionalmente las cicloolefinas tensionadas con ciclopentadieno través de la reacción de Diels-Alder. El polímero termoestable se puede formar mediante la reacción de ROMP cuando la mezcla de monómeros de cicloolefinas contiene olefina bicíclica o policíclica con múltiples insaturaciones. DCPD, en particular, se utiliza habitualmente como monómero para producir polímeros termoestables en un proceso de moldeo por inyección de reacción (RIM). La mezcla de monómeros DCPD puede contener también otros compuestos cíclicos insaturados como una forma de modificar las propiedades del polímero termoestable. Otros tipos de cicloolefinas contienen múltiples insaturaciones incluyendo trímeros, tetrámeros y oligómeros superiores de ciclopentadieno. La patente de Estados Unidos No. 4.703.098 describe un copolímero reticulado que comprende aproximadamente de 40 a 95% en peso de DCPD y aproximadamente de 60 a 5% en peso de oligómeros de ciclopentadieno más elevados.

20 [0013] Otra estrategia para producir monómeros de cicloolefina útiles para producir polímeros termoestables es mediante la adición de múltiples cicloolefinas tensionadas y no tensionadas en una molécula. La patente japonesa No. 63-092625 describe un monómero de la reacción de Diels-Alder de una relación molar 1:1 de 3a,4,7,7a-tetrahidroindeno con ciclopentadieno. El monómero es útil en la reacción de ROMP para producir un polímero reticulado. La patente japonesa No. 63-235324 describe un producto de moldeo con excelente resistencia al calor y resistencia química mediante una reacción de ROMP de un derivado de norborneno éster con un cicloalqueno opcional. El cicloalqueno opcional en la mezcla de monómeros es como máximo del 50% molar. El derivado de norborneno éster es un producto de la reacción de Diels-Alder de éster con 1 a 4 grupos éster de carboxilato y 1 a 4 dobles enlaces carbono-carbono con ciclopentadieno. El derivado de norborneno éster contiene de 1 a 4 grupos norborneno de la reacción de Diels-Alder sin ningún doble enlace carbono-carbono residual. La patente japonesa No. 64-56723 describe un producto moldeado de polímero reticulado a partir de la reacción de ROMP de una mezcla de monómeros que contiene un compuesto cíclico polimerizable de metátesis y ésteres del ácido carboxílico que contiene anillo de norborneno y alcohol que contiene un anillo de norborneno.

35 [0014] La patente de Estados Unidos No. 5.143.992 describe aductos de ciclopentadieno de un compuesto hidrocarburo cíclico de hasta 20 átomos de carbono que contienen dos grupos vinilo como sustituyentes en átomos de carbono al menos un átomo de carbono separado en un sistema de anillos alifáticos de 5 a 10 átomos de carbono y de 1 anillo o 2 anillos fusionados. WO 97/32913 describe una composición polimerizable libre de disolvente que comprende un aducto de Diels-Alder de cicloolefinas no sustituidas o sustituidas y 1,3-ciclopentadienos sustituidos o no sustituidos que tienen un bajo contenido de 1,3-ciclopentadienos sustituidos o no sustituidos residuales. Se indicó que el producto de moldeo producido con la composición polimerizable libre de disolvente mediante reacción de ROMP tenía buenas propiedades mecánicas (físicas).

40 [0015] La composición de moldeo termoestable puede contener fibras, cargas, agentes de refuerzo u otros aditivos para ajustar o mejorar las propiedades de moldeo. Las patentes de Estados Unidos Nos. 5.939.504 y 6.310.121 describen la inclusión de un donante de electrones o base de Lewis en la composición de resina para cambiar la velocidad de metátesis de cicloolefina catalizada por un catalizador complejo de carbeno de rutenio u osmio. La patente de Estados Unidos No. 7.666.966 incluye un agente de transferencia de cadena representado por la fórmula CH₂ = CH-Q, en la que Q es un grupo que tiene al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo metacrilol, grupo acrilol, grupo vinilsililo, grupo epoxi y grupo amino. El agente de transferencia de cadena se utiliza para controlar el grado de polimerización en la fabricación de una resina termoplástica post-enlazable. La resina termoplástica post-enlazable puede reticularse a una temperatura elevada en una etapa de procesamiento posterior. EP 1 491 570 A1 da a conocer una composición de recubrimiento en polvo que comprende una resina de poliéster insaturado que comprende grupos insaturados derivados de unidades de endometileno tetrahidroftálico (HIMIC) y ácidos α,β -insaturados y un iniciador. El iniciador incluye compuestos de peróxido y azo, y se emplea para generar radicales libres e inducir la reticulación de la resina de poliéster insaturado durante el curado del recubrimiento.

55 **DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCIÓN**

60 [0016] Por tanto, es deseable proporcionar nuevas composiciones de resina de poliéster insaturado reticulado (UPR) que se pueden curar con mejores propiedades físicas y químicas y tienen cero monómero de estireno al mismo tiempo. La estrategia utilizada para lograr estos objetivos es producir la composición UPR reticulado mediante la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) o la combinación de ROMP y polimerización catiónica o con radicales libres. La UPR se puede mezclar con un monómero de cicloolefina no sustituida o sustituida en lugar de estireno en la composición de resina. Las composiciones curadas tienen mejores propiedades físicas/mecánicas, tales como resistencia a la tracción, a la flexión y al impacto Izod y mejores propiedades químicas, tales como resistencia a la hidrólisis en comparación con la resina de poliéster insaturado tradicional.

65

[0017] La presente invención se refiere a una composición de resina de poliéster insaturado (UPR) termoestable que comprende un polímero de poliéster insaturado que tiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados y opcionalmente dobles enlaces cicloolefínicos no tensionados, que puede reticularse a través de una reacción de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) o combinación de ROMP y polimerización catiónica o con radicales libres. La composición de resina de poliéster insaturado termoestable también comprende un sistema catalizador para la polimerización de metátesis con apertura de anillo, opcionalmente al menos un monómero de cicloolefina no sustituida o sustituida que contiene insaturación, opcionalmente un cocatalizador seleccionado entre un iniciador catiónico o un iniciador de radicales libres, y aditivos opcionales. La composición de resina de poliéster insaturado termoestable se puede curar en un intervalo de temperaturas de 20-200°C. Las propiedades físicas y químicas de las composiciones de resina curada se pueden controlar mediante el ajuste de la estructura y propiedades de la resina de poliéster insaturado a través de la combinación de varios ácidos o anhídridos dicarboxílicos o policarboxílicos saturados, ácidos o anhídridos dicarboxílicos o policarboxílicos insaturados, y glicoles o alcoholes polihídricos durante la síntesis de resina de poliéster insaturado.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0018] La composición de resina de poliéster insaturado (UPR) termoestable libre de estireno presentado en esta invención comprende un polímero de poliéster insaturado que tiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados y opcionalmente dobles enlaces cicloolefínicos no tensionados. La UPR termoestable libre de estireno se reticula a través de la reacción de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) o una combinación de ROMP y polimerización catiónica o con radicales libres.

[0019] En realizaciones, el polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 1.000 y una polidispersidad mayor o igual a 2. En algunas realizaciones, el polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados contiene dobles enlaces carbono-carbono no cicloolefínicos.

[0020] El polímero de poliéster insaturado que contiene los dobles enlaces cicloolefínicos tensionados pueden prepararse a través de varios procedimientos diferentes. En una realización, el polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados es el producto de reacción de un polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono y un compuesto de ciclohidrocarburo de hasta 10 átomos de carbono que contiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono. Por ejemplo, un procedimiento para producir el polímero de poliéster insaturado que contiene dobles enlaces cicloolefínicos tensionados es a través de una reacción de Diels-Alder de los dobles enlaces carbono-carbono en la cadena polimérica de un polímero de poliéster insaturado (sin dobles enlaces cicloolefínicos) con un compuesto de ciclohidrocarburo, tal como ciclopentadieno, metil ciclopentadieno, etil ciclopentadieno, isopropil ciclopentadieno, o mezclas de los mismos. Al menos, de promedio, dos dobles enlaces carbono-carbono están presentes en el polímero de poliéster insaturado antes de la reacción con el compuesto de ciclohidrocarburo. La reacción de Diels-Alder de los dobles enlaces carbono-carbono y el compuesto de ciclohidrocarburo puede tener lugar en cualquier punto de la reacción mediante el control de la temperatura de reacción, y la adición de un compuesto de ciclohidrocarburo durante la reacción. Una forma preferible de producir el polímero de poliéster insaturado que contiene dobles enlaces cicloolefínicos tensionados es mediante la adición de dicitropentadieno en el reactor en o cerca del final de la síntesis de la resina de poliéster insaturado por encima de su temperatura de descomposición (150°C). El dicitropentadieno se descompone en ciclopentadieno a una temperatura por encima de 150°C, y el ciclopentadieno reacciona entonces con los dobles enlaces carbono-carbono del polímero de poliéster insaturado.

[0021] El polímero de poliéster insaturado sin los dobles enlaces cicloolefínicos tiene al menos un resto de alqueno dicarboxílico y es preferiblemente un oligómero de un compuesto de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado obtenido por la reacción de condensación de uno o más de un ácido o anhídrido dicarboxílico o policarboxílico saturado y un ácido o anhídrido dicarboxílico o policarboxílico insaturado con un glicol y/o un alcohol polihídrico. Los ejemplos de ácidos o anhídridos dicarboxílicos o policarboxílicos saturados adecuados incluyen ácido isoftálico, ortoftálico, tereftálico, adípico, succínico, sebácico y mezclas de dos o más de estos compuestos, siendo preferido el ácido isoftálico. Los ácidos o anhídridos carboxílicos insaturados típicos incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido cloromaleico, ácido alilsuccínico, ácido itacónico, ácido mesacónico, sus anhídridos o anhídridos sustituidos, y mezclas de dos o más de dichos compuestos, siendo anhídrido maleico la elección preferida. Los ejemplos de alcoholes polihídricos que son útiles en la invención incluyen neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, trimetiloletano, trimetilopropano (TMP), trimetilpentanodiol, 1,4-butanodiol, polietilenglicoles, glicerol, manitol, 1,2-propanodiol, pentaeritritol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butilenglicol y mezclas de dos o más de dichos compuestos. La producción de dichas resinas es bien conocida para los expertos en la técnica y, adicionalmente, muchas resinas adecuadas están disponibles comercialmente de fabricantes de resinas, tales como de Cook Composites & Polymers Company.

[0022] En algunas realizaciones, se puede incluir el dicitropentadieno (DCPD), un monómero de cicloolefina que contiene un doble enlace tensionado, como parte de los ingredientes en la fabricación del polímero de poliéster insaturado, por ejemplo, tal como se describe en el ejemplo 1, para proporcionar dobles enlaces cicloolefínicos no tensionados. El polímero de poliéster insaturado que contiene dicitropentadieno se puede preparar por reacción de

DCPD con un ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado, un ácido policarboxílico saturado o mezcla de los mismos para formar medio éster. El medio éster se puede entonces hacer reaccionar adicionalmente con un ácido o anhídrido dicarboxílico o policarboxílico saturado adicional y/o un ácido o anhídrido dicarboxílico o policarboxílico insaturado, y un glicol o un alcohol polihídrico. El polímero de poliéster insaturado que contiene dicitropentadieno contiene el doble enlace cicloolefínico del medio éster carboxílico-DCPD. Sin embargo, el doble enlace cicloolefínico no se encuentra en el anillo tensionado. Es necesario añadir el doble enlace cicloolefínico tensionado en la cadena de polímero para una mejor reactividad de la reacción de ROMP, por ejemplo, a través de la reacción del doble enlace carbono-carbono del polímero de poliéster insaturado con un compuesto de ciclohidrocarburo que contiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados puede contener además dobles enlaces cicloolefínicos no tensionados. La producción de dichos polímeros de poliéster insaturado que contiene dicitropentadieno es bien conocida para los expertos en la técnica y, adicionalmente, muchas resinas adecuadas están disponibles comercialmente de fabricantes de resinas, tales como de Cook Composites & Polymers Company.

[0023] En otra realización, el polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados es el producto de reacción de un compuesto de norborneno que contiene grupos o enlaces funcionales, tales como alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres, anhídridos, y similares, con un glicol o un alcohol polihídrico y un ácido o anhídrido dicarboxílico o policarboxílico saturado y un ácido o anhídrido dicarboxílico o policarboxílico insaturado en la síntesis del polímero de poliéster insaturado. Los grupos funcionales de norborneno reaccionan con los grupos ácido o hidroxilo del componente de glicol o ácido y forman un enlace éster. Los ejemplos de los norbornenos adecuados que contienen grupos funcionales incluyen ácido 5-norborneno-2-carboxílico, ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, 5-norborneno-2,3-dicarboxilato de dietilo, 5-norborneno-2,3-dicarboxilato de dimetilo, anhídrido de 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, 5-norborneno-2,2-dimetanol, 5-norborneno-2,3-dimetanol, 5-norborneno-2-metanol, 5-norborneno-2-ol, y acetato de 5-norborneno-2-ilo. Se aplica la experiencia normal en la fabricación de resinas de poliéster insaturado con ácido dicarboxílico y glicol como ingredientes de partida para producir el polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados.

[0024] En otra realización, el polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados es el producto de reacción de anhídrido náutico o anhídrido náutico sustituido (que contiene dobles enlaces cicloolefínicos tensionados) con un glicol o alcohol polihídrico y otro ácido o anhídrido dicarboxílico o policarboxílico saturado o insaturado.

[0025] Monómeros de cicloolefina (olefinas cíclicas). En realizaciones, la resina de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos se puede mezclar opcionalmente con (por ejemplo, disolverse en) un monómero de cicloolefina (también llamado olefinas cíclicas) no sustituido o sustituido en lugar de estirarse para reducir la viscosidad de la composición de resina, por ejemplo, tal como se describe en los ejemplos 5-8. El monómero de cicloolefina contiene dobles enlaces carbono-carbono.

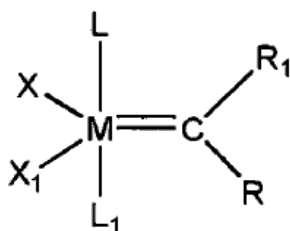
[0026] Las olefinas cíclicas útiles en las composiciones de la presente invención incluyen preferiblemente olefinas monocíclicas tensionadas de anillo, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohepteno, y cicloocteno, opcionalmente sustituidas con hasta cuatro grupos hidrocarbilo, alcarilo, aralquilo o arilo saturados o insaturados, en los cuales "alquilo" o "alq" o "hidrocarbilo" pueden ser lineal, ramificado o cíclico, conteniendo cada grupo hasta treinta átomos de carbono, hasta sesenta átomos de halógeno, y hasta cuatro heteroátomos seleccionados entre O peroxídico, N, y Si, que pueden combinarse para formar grupos o enlaces funcionales incluyendo éter, alcohol, cetona, aldehído, ácido carboxílico, éster, amida, amino, ciano, anhídrido. También son preferibles monoolefinas o diolefinas policíclicas, tales como norborneno, norbornadieno, y dicitropentadieno (DCPD), y oligómeros de los mismos, y olefinas policíclicas que contienen heteroátomos (olefinas heterocíclicas), tales como 7-oxanorborneno, opcionalmente sustituidas con hasta cuatro grupos hidrocarbilo, alcarilo, aralquilo, o arilo saturados o insaturados, en los que "alquilo" o "alq" o "hidrocarbilo" pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, conteniendo cada grupo hasta treinta átomos de carbono, hasta sesenta átomos de halógeno, y hasta cuatro heteroátomos seleccionados entre oxígeno no peroxídico (O), nitrógeno (N), y silicio (Si), que se pueden combinar para formar grupos o enlaces funcionales incluyendo éter, alcohol, cetona, aldehído, ácido carboxílico, éster, amida, amino, ciano, anhídrido. En el caso de norborneno y dicitropentadieno (DCPD) sustituido, son adecuados isómeros endo o exo o svn o anti o combinaciones de cualquiera de estos isómeros. Otros ejemplos de monómeros adecuados incluyen 5-metil-2-norborneno, 5-etil-2-norborneno, 7-metil-2-norborneno, 1-metil-2-norborneno, 5,6-dimetil-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-norborneno-2-carbonitrilo, 5-norborneno-2-carboxaldehído, ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, 5-norborneno-2,3-dicarboxilato de dietilo, 5-norborneno-2,3-dicarboxilato de dimetilo, anhídrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, 5-norborneno-2,2-dimetanol, 5-norborneno-2-metanol, 5-norborneno-2-ol, 2-acetil-5-norborneno, acetato de 5-norborneno-2-ilo, 2-benzoil-5-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, acrilato de 5-norborneno-2-metanol, 5-[2-(trimetilsilil)etil]-2-norborneno, 5-[2-(pentametildisiloxi)etil]-2-norborneno, 5-clorometil-2-norborneno, 2,3-di(clorometil)-5-norborneno, 5-trifluorometil-2-norborneno y 2,3,3-trifluoro-2-trifluorometil-5-norborneno. Preferiblemente, al menos una de las olefinas cíclicas de la presente invención es policíclica, más preferiblemente es norborneno o norborneno sustituido, o dicitropentadieno o dicitropentadieno sustituido. En realizaciones, la resina de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados se puede mezclar con un monómero de cicloolefina no sustituido o sustituido, tal como una olefina monocíclica, una

olefina bicíclica, una olefina policíclica, una olefina heterocíclica, y mezclas de los mismos, siendo los sustituyentes principalmente un grupo hidrocarburo, tal como radicales alquilo, cicloalquilo o arilo.

[0027] Catalizadores de ROMP. La resina de poliéster insaturado termoestable polimerizable incluye además un sistema catalizador para una polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) o una combinación de ROMP y un catalizador de polimerización catiónica o con radicales libres. El sistema ROMP puede ser, por ejemplo, un sistema catalizador de ROMP de un componente, un sistema catalizador de ROMP de dos componentes, o un sistema catalizador de ROMP con múltiples componentes (por ejemplo, en función de la presencia o ausencia de un cocatalizador y/u otros aditivos, tales como activadores, promotores, estabilizadores, inhibidores de reacciones laterales, etc.).

[0028] Como catalizador para la polimerización de metátesis con apertura de anillo, muchos compuestos de los metales de transición de titanio, vanadio, molibdeno, tungsteno, renio, iridio, rutenio y osmio son apropiados y conocidos por los expertos en la técnica. Existen, por ejemplo, haluros metálicos complejos, carbenos metálicos o catalizadores de coordinación del tipo Ziegler-Natta. En principio, todos estos catalizadores de ROMP conocidos se pueden utilizar en esta invención. El complejo de carbeno de rutenio y osmio se usa preferiblemente en esta invención ya que estos catalizadores de ROMP son estables en presencia de una variedad de grupos funcionales, incluyendo hidroxilo, tiol, cetona, aldehído, éster, éter, amina, amida, ácido carboxílico, disulfuro, carbonato, ácido carboalcoxi, isocianato, carbodiimida, carboalcoxi, y halógeno.

[0029] Generalmente, el catalizador de complejo de carbeno de rutenio u osmio que se puede utilizar en la presente invención incluye un centro metálico de rutenio u osmio que está en un estado de oxidación +2, tiene un recuento de electrones de 16, y está pentacoordinado. Estos catalizadores de complejos de carbeno de rutenio u osmio pueden tener la fórmula:



[0030], en la que M es Os o Ru, R y R¹ puede ser el mismo o diferentes y pueden ser hidrógeno o un grupo sustituyente que puede ser alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀, arilo, carboxilato C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alquenoilo C₂-C₂₀, alquinoilo C₂-C₂₀, arilo, alcoxycarbonilo C₂-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonilo C₁-C₂₀ y alquilsulfinilo C₁-C₂₀. Opcionalmente, el grupo sustituyente puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C₁-C₅, haluro, alcoxi C₁-C₅, y fenilo. El grupo fenilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados de haluro, alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅. Opcionalmente, el grupo sustituyente puede estar sustituido con uno o más grupos funcionales seleccionados entre hidroxilo, tiol, cetona, aldehído, éster, éter, amina, imina, amida, nitro, ácido carboxílico, disulfuro, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcoxi, y halógeno. En una realización preferida, R y R¹ son el mismo o diferentes y pueden ser hidrógeno, arilo sustituido, arilo no sustituido, vinilo sustituido, y vinilo no sustituido; en los que el arilo sustituido y vinilo sustituido están cada uno sustituidos con uno o más grupos seleccionados entre hidroxilo, tiol, cetona, aldehído, éster, éter, amina, imina, amida, nitro, ácido carboxílico, disulfuro, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcoxi, halógeno, alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅, fenilo no sustituido, y fenilo sustituido con un haluro, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅.

[0031] X y X¹ pueden ser el mismo o diferentes y generalmente pueden ser cualquier ligando aniónico. En una realización preferida, X y X¹ son el mismo o diferentes y se seleccionan entre un halógeno, hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₂₀, arilo, alcóxido C₁-C₂₀, arilóxido, alquildicetonato C₁-C₂₀, arildicetonato, carboxilato C₁-C₂₀, arilo o alquilsulfonato C₁-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonilo C₁-C₂₀ y alquilsulfinilo C₁-C₂₀. Los grupos sustituyentes pueden estar opcionalmente sustituidos con alquilo C₁-C₅, halógeno, alcoxi C₁-C₅ o fenilo. El fenilo puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅. En una realización más preferida, X y X¹ son el mismo o diferentes y pueden ser Cl, Br, I, H o un grupo sustituyente seleccionado entre benzoato, carboxilato C₁-C₅, alquilo C₁-C₅, fenoxi, alcoxi C₁-C₅, alquiltio C₁-C₅, arilo, y sulfonato de alquilo C₁-C₅. Los grupos sustituyentes pueden estar opcionalmente sustituidos con alquilo C₁-C₅ o un grupo fenilo. El grupo fenilo puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅. En una realización aún más preferida, X y X¹ son el mismo o diferentes y se seleccionan entre Cl, CF₃CO₂, CH₃CO₂, CFH₂CO₂, (CH₃)₃CO, (CF₃)₂(CH₃)CO, (CF₃)(CH₃)₂CO, PhO, MeO, EtO, tosilato, mesilato, y trifluorometanosulfonato. En la realización más preferida, X y X¹ son ambos Cl.

[0032] L y L¹ puede ser el mismo o diferentes y generalmente pueden ser cualquier donante de electrones neutro. En una realización preferida, L y L¹ pueden ser el mismo o diferentes y se seleccionan entre fosfinas, fosfinas sulfonadas, fosfitos, fosfinitos, fosfonitos, arsinas, estibinas, éteres, aminas, amidas, sulfóxidos, carboxilos, nitrosilos,

piridinas, y tioéteres. En una realización más preferida, L y L¹ son el mismo o diferentes y son fosfinas de la fórmula PR³R⁴R⁵, en el que R³ es un alquilo secundario o cicloalquilo y R⁴ y R⁵ son el mismo o diferentes y son arilo, alquilo primario C₁-C₁₀, alquilo secundario o cicloalquilo. En una realización más preferida, L y L¹ son el mismo o diferentes y son -P(ciclohexilo)₃, -P(ciclopentilo)₃, o -P(isopropilo)₃. L y L¹ pueden ser también -P(fenilo)₃.

[0033] Los catalizadores preferidos para usar en la presente invención son aquellos en los que M es Ru; R¹ es hidrógeno; R es arilo sustituido o no sustituido o vinilo sustituido o no sustituido; X y X¹ son Cl; y L y L¹ son trifenilfosfinas o tricicloalquilfosfinas, tales como triciclopentilfosfina y triciclohexilfosfina. El arilo sustituido y el vinilo sustituido pueden cada uno estar sustituido con uno o más grupos incluyendo alquilo C₁-C₅, haluro, alcoxi C₁-C₅, y un grupo fenilo que puede estar opcionalmente sustituido con uno o más de grupos haluro, alquilo C₁-C₅, o alcoxi C₁-C₅. El arilo sustituido y vinilo sustituido también pueden estar sustituidos con uno o más grupos funcionales que incluyen hidroxilo, tiol, cetona, aldehído, éster, éter, amina, amida, nitro ácido, ácido carboxílico, disulfuro, carbonato, ácido carboalcoxi, isocianato, carbodiimida, carboalcoxi, y halógeno.

[0034] En realizaciones, la composición de resina puede incluir además un cocatalizador, por ejemplo, un iniciador catiónico o un iniciador de radicales libres. En algunas realizaciones, el cocatalizador es un iniciador de radicales libres que comprende un peróxido, por ejemplo, peróxido de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di-terc-butilo, y 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano, y mezclas de los mismos. En realizaciones, el cocatalizador es un iniciador catiónico que comprende un catalizador de ácido de Lewis de un componente (por ejemplo, haluros inorgánicos, tales como AlCl₃, AlBr₃, BF₃, SnCl₄, TiCl₄, FeCl₃, SbCl₅, ZnCl₂, compuestos organometálicos, tales como AlEt₂, Et₂AlCl, EtAlCl₂, y las sales metálicas que tienen carácter de ácido de Lewis), o un catalizador de ácido de Lewis de dos componentes (binario) (por ejemplo, un ácido de Lewis y un compuesto protogénico o cationogénico, tal como agua, hidrohaluros (HX, X = Cl, Br, I), haluros de alquilo, alcoholes, fenoles, ácidos orgánicos, halohidrinas).

[0035] Aditivos. La composición de moldeo de resina termoestable puede contener fibras, cargas, agentes de refuerzo, agentes humectantes, agentes auxiliares de nivelación, modificadores de la viscosidad, pigmentos, u otros aditivos conocidos en la técnica para ajustar o mejorar las propiedades de moldeo (por ejemplo, efecto del color, capacidad de pulverización, resistencia a deformaciones, consistencia de propiedades mecánicas, etc.).

EJEMPLOS

[0036] Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de poliésteres insaturados que contienen al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados y las condiciones de curado para producir el polímero termoestable según las realizaciones de la invención.

Ejemplo 1. Preparación de resina de poliéster insaturado resina que contiene doble enlace cicloolefínico.

[0037] Se añadieron 528 gramos de anhídrido maleico y 760 gramos de dicitopentadieno (DCPD) en un matraz de vidrio de dos litros equipado con agitador, termómetro, tubo de introducción de nitrógeno y condensador. La mezcla se calentó hasta aproximadamente 86°C. Se añadieron 110 gramos de agua en gotas y la mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 120°C. La reacción se mantuvo a 120°C durante 120 minutos. Se añadieron 184 gramos de etilenglicol al matraz de vidrio. La temperatura de la mezcla se elevó a 200°C durante 2 a 3 horas. El agua de reacción se retiró del matraz a medida que se formaba. Después de 6 horas a 200°C, el índice de acidez de la mezcla de reacción fue de 37. La reacción del anhídrido maleico, DCPD y etilenglicol forma un poliéster insaturado con dobles enlaces de cicloolefina no tensionados (no situados en el anillo tensionado). Se añadieron 356 gramos de dicitopentadieno en gotas a 200°C durante 60 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a 200°C durante 60 minutos después de añadir todo el dicitopentadieno. Esta segunda adición de DCPD a 200°C hacia el final de la reacción incorpora dobles enlaces carbono-carbono de cicloolefina tensionada en la cadena de polímero. La mezcla de resina se enfrió hasta 120°C y se añadió dicitopentadieno adicional (monómero de cicloolefina) en una proporción 1:1 a la resina sólida en el matraz para formar una solución de resina. El poliéster insaturado resultante tiene un peso molecular promedio en peso de 1.500, polidispersidad de 4,6, y una temperatura de transición vítrea de 23°C.

Ejemplo 2. Preparación de resina de poliéster insaturado que contiene doble enlace cicloolefínico.

[0038] Se añadieron 492 gramos de anhídrido náxico y 136 gramos de trimetilolpropano en un matraz de vidrio de dos litros equipado con agitador, termómetro, tubo de introducción de nitrógeno y condensador. La mezcla se calentó hasta aproximadamente 140°C, y se mantuvo a esta temperatura durante 120 minutos. Se añadieron 427 gramos de trimetilpentanodiol en el matraz y la mezcla de reacción se calentó hasta aproximadamente 190°C. La reacción continuó a esta temperatura durante 9 horas y la resina de acabado tenía un índice de acidez de 21. La mezcla de resina se enfrió hasta 120°C y se añadió el dicitopentadieno en una proporción de 1:1 a la resina sólida en el matraz para formar una solución de resina. El poliéster insaturado resultante tiene un peso molecular promedio en peso de 2.400, polidispersidad de 3,0, y una temperatura de transición vítrea de 16°C.

Ejemplos 3 y 4. Preparación de resinas curadas.

[0039] Se vierten 50 gramos de soluciones de resina del ejemplo 1 ó 2 en un matraz de 100 ml a temperatura ambiente. Se predisuelven 0,05 gramos del catalizador de ROMP benciliden-bis(triciclohexilfosfina)diclororutenio en 0,45 gramos de tolueno y se añaden a la solución de resina. La solución de resina que contiene la solución de catalizador se mezcla a mano durante aproximadamente 1 minuto. Las soluciones de resina alcanzan el punto de gel a aproximadamente 10,9 y 9,8 minutos. Las muestras se mantienen a la temperatura ambiente y el curado residual se verifica mediante DSC. Los resultados de la DSC de los ejemplos 3 y 4 muestran una exoterma residual de 19,1 y 19,0 J/g, y temperaturas de transición vítrea de 63,0 y 39,7°C.

10 Ejemplos 5 y 6. Preparación de resinas curadas.

[0040] Se vierten 40 gramos de soluciones de resina del ejemplo 1 ó 2 en un matraz de 100 ml a temperatura ambiente, y se añaden también 10 gramos de 5-etiliden-2-norborneno en el matraz. La mezcla de resina se mezcla bien antes de añadir el catalizador. Se predisuelven 0,05 gramos del catalizador de ROMP benciliden-bis(triciclohexilfosfina)diclororutenio en 0,45 gramos de tolueno y se añaden a la solución de resina. La solución de resina que contiene la solución de catalizador se mezcla a mano durante aproximadamente 1 minuto. Las soluciones de resina alcanzan el punto de gel a aproximadamente 3,0 y 2,9 minutos. Las muestras se mantienen a la temperatura ambiente y el curado residual se verifica mediante DSC. Los resultados de la DSC de los ejemplos 5 y 6 muestran la exoterma residual de 6,8 y 4,8 J/g, y temperaturas de transición vítrea de 83,0 y 93,2°C.

20 Ejemplo 7. Preparación de resinas curadas.

[0041] Se vierten 40 gramos de soluciones de resina del ejemplo 1 en un matraz de 100 ml a temperatura ambiente, y se añaden también 10 gramos de 5-etiliden-2-norborneno en el matraz. La mezcla de resina se mezcla bien antes de añadir el catalizador. Se añaden a la solución de resina 0,5 gramos de cloruro de estaño y 0,05 gramos del catalizador de ROMP benciliden-bis(triciclohexilfosfina)diclororutenio predisuelto en 0,45 gramos de tolueno. La solución de resina que contiene la solución de catalizador se mezcla a mano durante aproximadamente 1 minuto. Las soluciones de resina alcanzan el punto de gel a aproximadamente 2,0 minutos. Las muestras se mantienen a la temperatura ambiente y el curado residual se verifica mediante DSC. Los resultados de la DSC del ejemplo 7 muestran la exoterma residual de 8,4 J/g, y temperaturas de transición vítrea de 92,0°C.

Ejemplo 8. Preparación de resinas curadas.

[0042] Se vierten 40 gramos de soluciones de resina del ejemplo 1 en un matraz de 100 ml a temperatura ambiente, y se añaden también 10 gramos de 5-etiliden-2-norborneno en el matraz. La mezcla de resina se mezcla bien antes de añadir el catalizador. Se añaden a la solución de resina 0,5 gramos de peróxido de di-terc-butilo y 0,05 gramos del catalizador de ROMP benciliden-bis(triciclohexilfosfina)diclororutenio predisuelto en 0,45 gramos de tolueno. La solución de resina que contiene la solución de catalizador se mezcla a mano durante aproximadamente 1 minuto. Las soluciones de resina alcanzan el punto de gel a aproximadamente 2,2 minutos. Las muestras se mantienen a la temperatura ambiente y el curado residual se verifica mediante DSC. Los resultados de la DSC del ejemplo 8 muestran la exoterma residual de 4,0 J/g, y temperaturas de transición vítrea de 47,7°C.

Ejemplo 9. Preparación de resina de poliéster insaturado que contiene doble enlace cicloolefínico.

[0043] Se puede preparar un polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados se puede preparar mediante la combinación de 410 gramos de anhídrido náxico, 49 gramos de anhídrido maleico y 136 gramos de trimetilolpropano como la mezcla inicial del ejemplo 2 y, a continuación, se continúa tal como se describe.

50 Ejemplo 10. Preparación de recubrimiento en gel

[0044] Se preparó un recubrimiento en gel mezclando, respectivamente, 436 g de solución de resina del ejemplo 2, 120 g de dióxido de titanio, 30 g de talco y 4 g de sílice pirogénica bajo un cizallamiento elevado.

[0045] En cumplimiento de la ley, la invención se ha descrito en un lenguaje más o menos específico en cuanto a las características estructurales y metódicas. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no se limita a las características específicas mostradas y descritas, ya que los medios aquí descritos comprenden formas preferidas de realizar la invención. La invención se reivindica, por lo tanto, en cualquiera de sus formas o modificaciones dentro del ámbito propio de las reivindicaciones adjuntas debidamente interpretadas de acuerdo con la doctrina de los equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de poliéster insaturado termoestable polimerizable que no contiene monómero de estireno, que comprende:
- 5 a) un polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados, que puede estar reticulado a través de una polimerización de metátesis con apertura de anillo (ROMP); y
b) un sistema catalizador para la polimerización de metátesis con apertura de anillo.
2. Composición de resina, según la reivindicación 1, en la que el polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados es el producto de reacción de:
- 10 - un polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono y un compuesto de ciclohidrocarburo de hasta 10 átomos de carbono que contiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono, preferiblemente el compuesto de ciclohidrocarburo se selecciona del grupo que consiste en ciclopentadieno, metil ciclopentadieno, etil ciclopentadieno, isopropil ciclopentadieno y mezclas de los mismos; o
- 15 - un compuesto de norborneno que contiene grupos o enlaces funcionales seleccionados del grupo que consiste en alcohol, ácido carboxílico, éster y anhídrido con un glicol y un ácido; o
- un ácido o anhídrido policarboxílico insaturado, un glicol o alcohol polihídrico y un compuesto de ciclohidrocarburo de hasta 10 átomos de carbono que contiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono; o
- 20 - anhídrido náutico o anhídrido náutico sustituido con un glicol o alcohol polihídrico, y otro ácido o anhídrido dicarboxílico o policarboxílico saturado o insaturado.
3. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados contiene dobles enlaces carbono-carbono no cicloolefínicos.
- 25 4. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 1.000 y una polidispersidad superior o igual a 2.
- 30 5. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de poliéster insaturado contiene dobles enlaces cicloolefínicos no tensionados.
6. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de poliéster insaturado se puede reticular a través de una combinación de ROMP y una polimerización catiónica o con radicales libres.
- 35 7. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un monómero de cicloolefina no sustituida o sustituida que contiene insaturación para reducir la viscosidad de la composición de resina, preferiblemente el monómero de cicloolefina no sustituida o sustituida se selecciona del grupo de una olefina monocíclica, una olefina bicíclica, una olefina policíclica, una olefina heterocíclica, y mezclas de las mismas.
- 40 8. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el sistema catalizador de la polimerización de metátesis con apertura de anillo se selecciona del grupo que consiste en un catalizador de ROMP de un componente, un catalizador de ROMP con dos componentes o un catalizador de ROMP con múltiples componentes.
- 45 9. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un cocatalizador seleccionado del grupo que consiste en un iniciador catiónico y un iniciador de radicales libres.
- 50 10. Composición de resina, según la reivindicación 9, en la que el cocatalizador es un iniciador de radicales libres que comprende un peróxido seleccionado del grupo que consiste en peróxido de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di-terc-butilo, y 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano, y mezclas de los mismos.
- 55 11. Composición de resina, según la reivindicación 9, en la que el cocatalizador es un iniciador catiónico que comprende un catalizador de ácido de Lewis de un componente o un catalizador de ácido de Lewis de dos componentes.
- 60 12. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en fibras, cargas, agentes de refuerzo, agentes humectantes, agentes auxiliares de nivelación, modificadores de la viscosidad y pigmentos.
13. Composición de resina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de resina es curable en un intervalo de temperaturas de 20-200°C.
- 65 14. Composición curada obtenida mediante el curado de la composición de resina según cualquiera de las

reivindicaciones anteriores.

15. Utilización de polimerización de metátesis con apertura de anillo para la reticulación de un polímero de poliéster insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces cicloolefínicos tensionados.

5

10

15