

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 218**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/03** (2006.01)

**C08G 63/52** (2006.01)

**C09D 167/06** (2006.01)

**C08F 283/01** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2010 E 10709857 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2411442**

54 Título: **Resina de poliéster insaturado**

30 Prioridad:

**25.03.2009 EP 09156139**

**25.03.2009 EP 09156131**

**25.03.2009 EP 09156130**

**25.03.2009 EP 09156142**

**25.03.2009 EP 09156137**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.12.2015**

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)**

**Het Overloon 1**

**6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**SZKUDLAREK, MARIAN HENRYK;**

**JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS;**

**SILVESTRE, DI, SILVANA RENSINA**

**ANTONNIETTA y**

**DUYVESTIJN, STEFANUS JACOBUS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 555 218 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

## Resina de poliéster insaturado

La presente invención se refiere a una resina de poliéster insaturado, adecuada para ser utilizada en la fabricación de partes estructurales, que comprende ésteres de itaconato como insaturaciones reactivas en la resina.

5 Composiciones de resina de poliéster insaturado (UP) que son adecuadas para fines de construcción contienen monómeros copolimerizables como diluyente reactivo. Composiciones de resina de poliéster insaturado que se aplican actualmente para la obtención de piezas estructurales a menudo contienen cantidades considerables de estireno como diluyente reactivo copolimerizable. Como resultado de la presencia de estireno, el estireno puede escapar durante la preparación y curado, pero también incluso durante el uso previsto a largo plazo de los mismos, y provoca un olor indeseable, y posiblemente incluso también los efectos tóxicos. Así pues, hay un deseo de reducir la emisión de estireno. Debido al hecho de que la resina de poliéster insaturado es sólo copolimerizable, la cantidad de estireno no se puede reducir aún más en el estireno que contiene resinas, sin afectar perjudicialmente las propiedades mecánicas de los materiales compuestos curados. Por consiguiente, existe una necesidad de resinas de poliéster insaturado homopolimerizables.

15 El documento WO-A-9727253 describe la síntesis de resinas de revestimiento en polvo basadas en itacónico que son homopolimerizables. En esta publicación, no se emplea el procedimiento de síntesis estándar de UP, en el que se mezclan y se condensan a temperaturas más altas todas las materias primas para la resina. Los poliésteres insaturados basados en itacónicos homopolimerizables han sido preparados ya sea utilizando la estrategia de prepolímero, en el que un polímero con funcionalidad hidroxilo u oligómero se modifica en la segunda etapa con ácido itacónico y se condensa a valores de acidez bajos combinados con índices de hidroxilo altos, o utilizando la estrategia de anhídrido, en la que polímeros hidroxilo-funcionales se modifican con anhídrido itacónico, resultando en resinas de alto índice de acidez combinado con bajos índices hidroxilo.

20 Se ha encontrado ahora que las resinas descritas en el documento WO-A-9727253 no son adecuadas para fines de construcción, dado que la resina curada es demasiado blanda o demasiado frágil. En el caso de que la resina curada sea demasiado blanda, la parte curada no tiene suficiente integridad mecánica para resistir las fuerzas externas. En el caso de que la resina curada sea demasiado frágil, la parte curada se romperá fácilmente.

25 El objeto es proporcionar una resina de poliéster insaturado que comprenda ésteres de itaconato como insaturaciones reactivas que sea adecuada para ser aplicada para fines de construcción.

30 Los autores de la invención sorprendentemente encontraron que esto se podría lograr con una resina de poliéster insaturado que comprenda ésteres de itaconato como insaturaciones reactivas, con un índice de acidez en el intervalo de 25 a 125 mg de KOH/g de resina y una relación molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico en el intervalo de 0,33 a 3.

35 Una ventaja adicional es que el poliéster insaturado de acuerdo con la invención podría ser sintetizado utilizando el proceso de síntesis de poliéster insaturado estándar en el que se mezclan y se condensan a temperaturas más altas todas las materias primas para la resina.

Sin pretender estar ligados por teoría alguna, puede ser el caso de que la idoneidad de las resinas de acuerdo con la invención para fines de construcción se deba a la presencia simultánea de grupos hidroxilo y ácido.

40 El índice de acidez de la resina de poliéster insaturado de acuerdo con la invención está preferiblemente en el intervalo de 30 a 100 mg de KOH/g de resina, más preferiblemente de 35 a 75 mg de KOH/g de resina. Tal como se utiliza en esta memoria, el índice de acidez de la composición de resina se determina por titulación de acuerdo con la norma ISO 2114-2000.

45 En una realización de la invención, la relación molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico en la resina de poliéster insaturado de acuerdo con la invención está en el intervalo de 0,33 a 0,9. En otra realización preferida, la relación molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico en la resina de poliéster insaturado de acuerdo con la invención está en el intervalo de 1,1 a 3. Se prefiere una relación

molar de grupos terminales hidroxilo y grupos terminales ácido carboxílico insaturado en la resina de poliéster en el intervalo de 1,1 a 3, dado que los efectos ventajosos de la invención son aún más pronunciados.

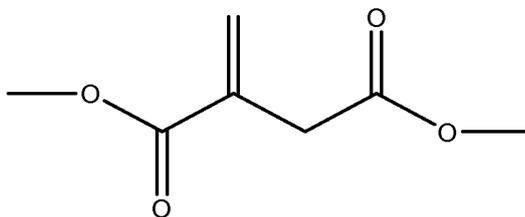
5 El índice de hidroxilo de la resina de poliéster insaturado de acuerdo con la invención es preferiblemente mayor que 25 mg de KOH/g de resina y más preferiblemente mayor que 40 mg de KOH/g de resina. Tal como se utiliza en esta memoria, el índice de hidroxilo del poliéster que contiene itaconato se determina según la norma ISO 4629-1996.

10 Preferiblemente, el peso molecular del poliéster insaturado que comprende unidades éster de itaconato como insaturaciones reactivas es de al menos 300 Dalton, preferiblemente de al menos 500 Dalton y más preferiblemente de al menos 750 Dalton. Preferiblemente, el peso molecular  $M_n$  del poliéster insaturado que comprende unidades éster de itaconato como insaturaciones reactivas es a lo sumo de 10.000 Dalton, más preferiblemente a lo sumo de 5000 Dalton. El peso molecular ( $M_n$ ) se determina en tetrahidrofurano utilizando GPC de acuerdo con la norma ISO 13885-1 empleando patrones de poliestireno y columnas apropiadas diseñadas para la determinación de los pesos moleculares.

En una realización preferida de la invención, el peso molecular está en el intervalo 750 a 5000 Dalton.

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

El poliéster insaturado de acuerdo con la invención comprende unidades de éster de itaconato como bloques de construcción que tienen la siguiente fórmula estructural.



25 Las unidades éster itacónico (a las que también se alude como bloques de construcción de ácido itacónico) contiene una insaturación etilénica que es capaz de copolimerizar con el monómero copolimerizable en el que el poliéster insaturado se puede diluir. El poliéster insaturado de acuerdo con la invención se puede fabricar por policondensación de al menos un polioliol y ácido itacónico o anhídrido de ácido itacónico como ácido dicarboxílico insaturado. La policondensación se puede efectuar también en presencia de otros ácidos dicarboxílicos que  
30 contienen insaturaciones reactivas tales como, por ejemplo, ácido o anhídrido maleico y ácido fumárico y/o en presencia de ácidos o anhídridos dicarboxílicos alifáticos saturados tales como, por ejemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y/o en presencia de ácidos o anhídridos dicarboxílicos aromáticos saturados tales como, por ejemplo, ácido o anhídrido ftálico y ácido isoftálico. En la polimerización se utiliza, además, un alcohol difuncional o polifuncional. Preferiblemente, se utiliza un diol tal como, por ejemplo, 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol,  
35 neopentilglicol, bisfenol-A hidrogenado, bisfenol A etoxilado/propoxilado.

De acuerdo con una realización preferida, el peso molecular del diol en la resina de poliéster insaturado está en el intervalo de 60 a 250 Dalton. En una realización preferida, la resina de poliéster insaturado comprende, además, isosorbida y/o bloques de construcción de 1,3-propanodiol, preferiblemente derivado de una fuente no fósil tal como,  
40 por ejemplo, maíz.

En la resina de poliéster insaturado de acuerdo con la invención, preferiblemente al menos 25% en peso de los bloques de construcción de ácido dicarboxílico son bloques de construcción de ácido itacónico. Más preferiblemente,

al menos 55% en peso de los bloques de construcción de ácido dicarboxílico en el poliéster insaturado de acuerdo con la invención son bloques de construcción ácido itacónico.

Preferiblemente, al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 55% en peso, de los bloques de construcción de ácidos dicarboxílicos insaturados, son bloques de construcción de ácido itacónico.

- 5 En una realización preferida, al menos parte del ácido itacónico o anhídrido itacónico se deriva de una fuente no fósil, por ejemplo a partir del maíz.

La resina de poliéster insaturado de acuerdo con la invención puede prepararse ventajosamente en presencia de al menos un inhibidor de los radicales seleccionado entre carboxilato de cobre, benzoquinona, benzoquinona sustituida con alquilo, hidroquinona y/o una hidroquinona sustituida con metilo. En una realización preferida, el poliéster insaturado de acuerdo con la invención se prepara (i) cargando el reactor con ácido itacónico y/o anhídrido itacónico y opcionalmente otros diácidos, al menos un diol y al menos un inhibidor de radicales seleccionado entre carboxilato de cobre, benzoquinona, benzoquinona hidroquinona sustituida con alquilo alquilo y/o una hidroquinona sustituida con metilo,

- 10  
15  
15 (ii) calentando el reactor hasta una temperatura de 180 a 200°C hasta que el índice de acidez del poliéster insaturado formado esté por debajo de 60,  
(iii) enfriar la resina formada, preferiblemente a una temperatura de 20 a 120°C, y  
(iv) opcionalmente diluir la resina con diluyente reactivo.

Preferiblemente, la resina de poliéster insaturado de acuerdo con la invención se prepara en presencia de hidroquinona, 2-metilhidroquinona, benzoquinona o 2-metilbenzoquinona como inhibidor, más preferiblemente en presencia de 2-metilhidroquinona como inhibidor e incluso más preferiblemente, en presencia de hidroquinona y 2-metilhidroquinona como inhibidor.

El poliéster insaturado que comprende unidades éster de itaconato como insaturaciones reactivas se compone preferiblemente de 33 a 66% en moles de monómeros de glicol, de 10 a 66% en moles de monómeros de ácido itacónico, de 0 a 65% en moles de monómeros de diácido insaturados (distintos de los monómeros de ácido itacónico tales como, por ejemplo, monómeros de ácido fumárico y maleico) y de 0 a 65% en moles de diácidos distintos de los monómeros de diácido insaturados, preferiblemente de 0 a 50% en moles de diácidos distintos de los monómeros de diácido insaturados.

En una realización, la resina de poliéster insaturado de acuerdo con la invención se puede aplicar como una resina de revestimiento en polvo. La preparación de composiciones de revestimiento en polvo se describe por Mises en "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (págs. 224-300; 1991, John Wiley) incorporado aquí como referencia. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a una composición de revestimiento en polvo que comprende un poliéster insaturado de acuerdo con la invención. En el caso de que se aplique el poliéster insaturado de acuerdo con la invención en una composición de revestimiento en polvo, la temperatura de transición vítrea  $T_g$  de la resina de poliéster insaturado es preferiblemente al menos 20°C, más preferiblemente al menos 25°C e incluso más preferiblemente al menos 30°C y a lo sumo de 100°C, más preferiblemente a lo sumo de 80°C, e incluso más preferiblemente de a lo sumo 60°C.

Una forma común para preparar una composición de revestimiento en polvo consiste en mezclar los componentes sopesados por separado en un premezclador, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en una amasadora, preferiblemente en una extrusora para obtener un producto extrudido, enfriar el producto extrudido obtenido hasta que solidifique y aplastarlo en forma de gránulos o escamas que son molidos adicionalmente para reducir el tamaño de las partículas, seguido de clasificación apropiada para obtener una composición de revestimiento en polvo del tamaño de partícula adecuado. Por lo tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con la invención, que comprende las etapas de:

- 40  
45  
50 a. mezclar los componentes de la composición de revestimiento en polvo que comprende el poliéster insaturado de acuerdo con la invención para obtener una premezcla  
b. calentar la premezcla obtenida, preferiblemente en una extrusora, para obtener un producto extrudido  
c. enfriar el producto extrudido obtenido para obtener un producto extrudido solidificado y  
d. romper el producto extrudido solidificado obtenido en partículas más pequeñas para obtener la composición de revestimiento en polvo

y que comprende preferiblemente la etapa adicional de clasificar las partículas de polvo así preparadas a través de un tamiz y recoger la fracción de tamiz con un tamaño de partícula inferior a 90  $\mu\text{m}$ .

La composición de revestimiento en polvo de la presente invención puede contener opcionalmente los aditivos usuales tales como, por ejemplo, cargas/pigmentos, agentes de desgasificación, agentes de flujo o (foto)estabilizadores. Ejemplos de agentes de flujo incluyen Byk 361 N. Ejemplos de cargas/pigmentos adecuados incluyen óxidos, silicatos, carbonatos o sulfatos de metales. Ejemplos de estabilizadores adecuados incluyen estabilizadores de UV tales como, por ejemplo, fosfonitos, tioéteres o HALS (foto-estabilizadores de amina impedidos estéricamente). Ejemplos de agentes de desgasificación incluyen benzoína y bisbenzoato de ciclohexano-dimetanol. También se pueden añadir otros aditivos tales como aditivos para mejorar la capacidad de tribocarga.

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

- 1) aplicar una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con la invención a un sustrato, de modo que el sustrato se recubre parcial o totalmente con un revestimiento,
- 2) calentar el sustrato revestido parcial o totalmente obtenido durante un tiempo y una temperatura tal que el revestimiento se cure al menos parcialmente.

La composición de revestimiento en polvo de la presente invención se puede aplicar utilizando las técnicas conocidas por la persona experta en la técnica, por ejemplo utilizando pulverización electrostática o lecho electrostático fluido.

La presente invención se refiere, además, a una composición de resina que comprende el poliéster insaturado de acuerdo con la invención y que comprende, además, diluyente reactivo.

La cantidad de este diluyente reactivo en la composición de resina de acuerdo con la invención está habitualmente en el intervalo de 5 a 75% en peso, preferiblemente en el intervalo de 20 a 60% en peso, lo más preferiblemente en el intervalo de 30 a 50% en peso (en relación con la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo presente en la composición de resina). El diluyente se puede aplicar, por ejemplo, disminuyendo la viscosidad de la composición de resina con el fin de hacer más fácil su manipulación. Con fines de claridad, un diluyente reactivo es un diluyente que es capaz de copolimerizarse con la resina de poliéster etilénicamente insaturado. Compuestos etilénicamente insaturados se pueden utilizar ventajosamente como diluyente reactivo. Preferiblemente, estireno, itaconato de dimetilo y/o un compuesto que contiene metacrilato se utiliza como diluyente reactivo. En una realización de la invención acrilato, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 4-metilestireno, compuestos que contienen (met)acrilato, N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama se utilizan como diluyente reactivo. En esta realización, se utiliza preferiblemente estireno y/o compuesto que contiene (met)acrilato como diluyente reactivo y, más preferiblemente, se utiliza compuesto que contiene (met)acrilato como diluyente reactivo. En otra realización, ácido itacónico o un éster de ácido itacónico se utiliza como diluyente reactivo. En una realización más preferida, el diluyente reactivo comprende un éster de ácido itacónico y al menos otro compuesto etilénicamente insaturado tal como, por ejemplo, (met)acrilatos de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 4-metilestireno, N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama. En esta realización, la composición de resina comprende preferiblemente un éster de ácido itacónico como diluyente reactivo y estireno como diluyente reactivo o un compuesto que contiene metacrilato como diluyente reactivo. Un éster preferido de ácido itacónico es itaconato de dimetilo.

La composición de resina comprende además, preferiblemente, un co-iniciador para el curado del radical de la composición de resina, en una cantidad de 0,00001 a 10% en peso (con relación a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo presente en la composición de resina). Un co-iniciador preferido es una amina o un compuesto de metal de transición.

El co-iniciador de amina que puede estar presente en la composición es preferiblemente una amina aromática, e incluso más preferiblemente una amina aromática terciaria. Aceleradores adecuados incluyen N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina; toluidinas y xilidenos tales como N,N-diisopropanol-para-toluidina; N,N-dimetil-p-toluidina; N,N-bis(2-hidroxiethyl)-xilidina y -toluidina. La cantidad de amina en la composición de resina (con relación a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo presente en la composición de resina) es generalmente de al menos 0,00001% en peso y preferiblemente al menos 0,01% en peso y más preferiblemente al menos 0,1% en peso. Generalmente, la cantidad de amina en la composición de resina es como máximo de 10% en peso, preferiblemente a lo sumo 5% en peso.

Ejemplos de compuestos de metales de transición adecuados como co-iniciador son compuestos de un metal de transición con un número atómico en el intervalo de 22 a 29 o con un número atómico en el intervalo de 38 a 49 o con un número atómico en el intervalo de 57 a 79 tales como compuestos de vanadio, hierro, manganeso, cobre, níquel, molibdeno, wolframio, cobalto, cromo. Metales de transición preferidos son V, Cu, Co, Mn y Fe.

Después de haber diluido el poliéster insaturado de acuerdo con la invención con diluyente reactivo, se pueden añadir inhibidores de radicales adicionales. Estos inhibidores de radicales se eligen preferiblemente del grupo de compuestos fenólicos, benzoquinonas, hidroquinonas, catecoles, radicales estables y/o fenotiazinas. La cantidad de inhibidor de radicales que se pueden añadir puede variar dentro de intervalos bastante amplios, y pueden elegirse como una primera indicación del tiempo de gelificación como se desea lograr.

Ejemplos adecuados de inhibidores de radicales que se pueden utilizar en las composiciones de resina de acuerdo con la invención son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometil-fenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilideno-difenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metileno di-p-cresol, hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, catecol, 4-t-butilcatecol, 4,6-di-t-butilcatecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ol (un compuesto al que también se alude como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto al que también alude como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxilo-piperidina (un compuesto al que también se alude como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también denominado 3-carboxi-PROXYL), galvinoxil, aluminio-N-nitrosfenil-hidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

Ventajosamente, la cantidad de inhibidor de radicales en la composición de resina de acuerdo con la invención (con respecto a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo presente en la composición de resina), está en el intervalo de 0,0001 a 10% en peso. Más preferiblemente, la cantidad de inhibidor en la composición de resina está en el intervalo de 0,001 a 1% en peso. El experto puede evaluar muy fácilmente, en función del tipo de inhibidor seleccionado, qué cantidad del mismo conduce a buenos resultados de acuerdo con la invención.

La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para curar radicalmente la composición de resina de acuerdo con la invención, en el que el curado se efectúa mediante la adición de un iniciador a la composición de resina como se describe anteriormente. Preferiblemente, el curado se efectúa a una temperatura en el intervalo de -20 a +200°C, preferiblemente en el intervalo de -20 a +100°C, y lo más preferiblemente en el intervalo de -10 a +60°C (el denominado curado en frío). El iniciador es un fotoiniciador, un iniciador térmico y/o un iniciador redox.

Tal como se quiere dar a entender en esta memoria, un fotoiniciador es capaz de iniciar el curado tras la foto-iniciación por radiación se entiende que es curado mediante irradiación con luz de una longitud de onda adecuada (foto-irradiación). A esto también se alude como curado con luz.

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

El sistema de foto-iniciación que se puede utilizar en el contexto de la presente invención puede elegirse entre el gran grupo de sistemas de foto-iniciación conocidos por la persona experta. Un gran número de sistemas de foto-iniciación adecuado se puede encontrar, por ejemplo, en el Volumen 3 de "Chemistry and Technology of UV and EB Formulations", 2ª edición, por K. Dietliker y J.V. Crivello (SITA Technology, Londres, 1998).

El iniciador térmico se puede seleccionar de compuestos azo tales como, por ejemplo, azo- isobutironitrilo (AIBN), compuestos C-C lábiles tales como, por ejemplo, benzopinacol, peróxidos, y mezclas de los mismos. El iniciador térmico es preferiblemente un peróxido orgánico, o una combinación de dos o más peróxidos orgánicos.

El iniciador redox es preferiblemente un peróxido orgánico en combinación con al menos uno de los co-iniciadores mencionados anteriormente. Ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, hidroperóxidos, peroxi-carbonatos (de la fórmula -OC(O)OO-), peroxiésteres (de la fórmula -C(O)OO-), peróxidos de diacilo (de la fórmula -C(O)OOC(O)-), peróxidos de dialquilo (de la fórmula -OO-), etc.

La presente invención, además, se refiere también a objetos o partes estructurales curados, preparados a partir de composiciones de resina de poliéster insaturado tal como se describe anteriormente, mediante curado con un iniciador tal como se describe arriba. Tal como se utiliza en esta memoria, composiciones de resina estructurales son capaces de proporcionar partes estructurales que son adecuadas para ser aplicadas para fines de construcción. Generalmente, composiciones de resina de este tipo son sistemas no acuosos. Contienen a lo sumo 5% en peso de

agua, principalmente como resultado de las reacciones durante la preparación de la resina. Tal como se entiende en esta memoria, se considera que partes estructurales tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas después del curado. Segmentos finales en donde se pueden aplicar las composiciones de resina de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, piezas de automóviles, barcos, anclaje químico, techos, construcción, contenedores, revestimientos, tuberías, tanques, suelos, aspas de molinos de viento.

La presente invención se refiere, en particular, a objetos o partes estructurales curados, obtenidos mediante el curado de una composición de resina de acuerdo con la invención con un iniciador, que comprende preferiblemente un peróxido. De acuerdo con una realización, el curado se efectúa preferentemente por moldeo, más preferiblemente, el curado se efectúa mediante moldeo por compresión para obtener, en particular, una parte SMC o BMC. El moldeo se efectúa preferiblemente a una temperatura de al menos 130°C, más preferiblemente al menos 140°C; y a una temperatura de a lo sumo 170°C, más preferiblemente de a lo sumo 160°C.

La invención se demuestra ahora por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos sustentan el alcance de las reivindicaciones. La invención, sin embargo, no se limita a las realizaciones específicas como se muestra en los ejemplos.

#### 15 Síntesis de Resina Estándar

Los dioles, diácidos y/o anhídridos, opcionalmente inhibidor y catalizador se cargaron en un recipiente equipado con una columna empaquetada, un dispositivo de medición de la temperatura y entrada de gas inerte. La mezcla se calentó lentamente por métodos habituales a 200°C. La mezcla se mantuvo a 200°C hasta que se detuvo la destilación del agua. La columna empaquetada se retiró y la mezcla se mantuvo bajo presión reducida hasta que el índice de acidez alcanzó un determinado valor. A continuación, el vacío se alivió con gas inerte, y la mezcla se enfrió a 130°C o menos. Las resinas UP sólidas se obtuvieron de esta manera. A continuación, la resina sólida se disolvió en un diluyente reactivo a temperaturas por debajo de 80°C.

#### Monitorización del curado

El curado se monitorizó por medio de un equipo de tiempo de gelificación estándar. Esto pretende dar a entender que tanto el tiempo de gelificación ( $T_{gel}$  o  $T_{25 \rightarrow 35^\circ C}$ ) como el tiempo pico ( $T_{pico}$  o  $T_{25 \rightarrow pico}$ ) fueron determinados por mediciones exotérmicas de acuerdo con el método de la norma DIN 16945 cuando la resina se cura con el peróxido tal como se indica.

#### Determinación de propiedades mecánicas

Para la determinación de las propiedades mecánicas se prepararon piezas coladas de 4 mm. Después de 16 h las piezas coladas se retiraron del molde y se post-curaron utilizando 24 h a 60°C seguido de 24 h a 80°C.

Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron de acuerdo con la norma ISO 527-2. La temperatura de distorsión térmica (HDT) se midió de acuerdo con la norma ISO 75-A.

La viscosidad de la resina disuelta se determinó a 23°C utilizando un instrumento Physica.

La dureza Barcoll se determinó de acuerdo con la norma DIN EN59.

#### 35 Ejemplos 1-2 y experimentos comparativos A-C

Se prepararon resinas a través del proceso de síntesis estándar utilizando 732 g de ácido itacónico, 471 g de 1,2-propilenglicol y 100 ppm de 2-metil-hidroquinona. La síntesis de la resina se continuó hasta que se alcanzaron los índices de acidez listados en la Tabla 1. Si es aplicable, las resinas se curaron después de la dilución (con estireno al 35% en peso) utilizando 0,5% en peso de una disolución de cobalto (NL-49P), seguido de 2% en peso de Trigonox 44B como peróxido.

Tabla 1

	Comp A	Comp B	Ej. 1	Ej. 2	Comp C
Índice de acidez de la resina pura (mg de KOH/g de resina)	10	20	41	55	150
Índice de hidroxilo de la resina pura (mg de KOH/g de resina)		50	103	117	210
Relación molar de grupos extremos hidroxilo y grupos extremos ácido carboxílico		2,5	2,51	2,13	1,4
Viscosidad a 23°C (mPa.s)	gel	gel	1248	883	341
Resistencia a la tracción (MPa)			71	70	(a)
Módulo de tracción (GPa)			3,5	3,6	(a)
Alargamiento de rotura (%)			2,8	2,3	(a)
Resistencia a la flexión (MPa)			112	120	(a)
Módulo de flexión (GPa)			3,4	3,2	(a)
Dureza Barcol			45	48	0
HDT (°C)			97	96	(b)

Estos ejemplos demuestran claramente que sólo mediante el uso de resinas de itaconato con un índice de acidez en el intervalo de 25 a 125 mg de KOH/g de resina se pueden obtener piezas coladas con propiedades mecánicas adecuadas para fines de construcción.

- 5 (a) Pieza colada demasiado blanda como para ser útil tal como se indica por una dureza barcoll de 0.  
 (b) Pieza colada ya era flexible a temperatura ambiente indicando una HDT <25°C

#### Experimentos Comparativos D y E

- 10 El Ejemplo 1 se repitió, excepto para las cantidades de ácido itacónico y 1,2-propilenglicol, dando como resultado una resina con un índice de acidez y un índice de hidroxilo tal como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2

	Comp D	Comp E
Ácido itacónico (g)	732	732
1,2-propilenglicol	213	851
Índice de acidez de la resina pura (mg de KOH/g de resina)	465	40
Índice de hidroxilo de la resina pura (mg de KOH/g de resina)	101	500
Relación molar de grupos extremos hidroxilo y grupos extremos ácido carboxílico	0,22	12,5
Propiedades mecánicas	A	B

a: la resina es demasiado frágil para ser capaz de determinar las propiedades mecánicas de la pieza de colada.

b: la resina es demasiado blanda y no tiene suficiente integridad mecánica, de tal manera que era imposible determinar las propiedades mecánicas de la pieza colada.

- 15 Experimentos comparativos FH

Se repitió la síntesis de la resina tal como se describe en los ejemplos 1, 2 y 3 del documento WO-A-9727253, resultando poliésteres insaturados que comprenden ésteres de itaconato como insaturaciones reactivas con el índice

de acidez (mg de KOH/g de resina), índice de hidroxilo (mg de KOH/g de resina) y relación molar de los grupos extremos hidroxilo y grupos extremos ácido carboxílico siguientes:

Ejemplo de resina 1 del documento WO-A-9727253 (experimento comparativo F): índice de acidez = 7,6; índice de hidroxilo = 61; relación molar = 8,03

5 Ejemplo de resina 2 del documento WO-A-9727253 (experimento comparativo G): índice de acidez = 42; índice de hidroxilo = 0; relación molar = 0

Ejemplo de resina 3 del documento WO-A-9727253 (experimento comparativo H): índice de acidez = 73; índice de hidroxilo = 0; relación molar = 0

10 Las resinas obtenidas se diluyeron en estireno y se curaron después de la dilución (con estireno al 35% en peso) utilizando 0,5% de una disolución de cobalto (NL-49P), seguido de Trigonox 44B al 2% como peróxido, y se produjeron piezas coladas. Las piezas coladas eran extremadamente frágiles. La pieza colada tal como se obtiene en los Ej. Comp. F y H (conteniendo ambos estireno al 35% en peso) eran tan frágiles que no se pudieron determinar las propiedades mecánicas. La resina del ejemplo 2 del documento WO-A-9727253 (experimento comparativo G) tiene que ser diluida adicionalmente hasta estireno al 52% en peso con el fin de obtener una viscosidad que permita hacer una pieza colada. Esta pieza colada era demasiado frágil como para ser capaz de medir las propiedades de tracción y la resistencia a la flexión era de sólo 30 MPa.

20 Estos experimentos comparativos demuestran claramente que los poliésteres insaturados conocidos en la bibliografía que comprende ésteres de itaconato como insaturaciones reactivas y un índice de acidez y/o una relación molar fuera del intervalo reivindicado no dieron como resultado composiciones de resina que se pueden utilizar para fines de construcción.

#### Ejemplos 3 y 4

Se prepararon resinas mediante el procedimiento de síntesis estándar con los ingredientes listados en la Tabla 3. Las resinas se curaron utilizando 0,5% en peso de una disolución de cobalto (NL-49P) al 0,5% en peso, seguido de Trigonox 44B al 2% en peso como peróxido. El curado se monitorizó con el equipo de tiempo de gelificación.

25

Tabla 3

	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Ácido itacónico (g)	429,3	429,3
Anhídrido ftálico (g)	992,4	992,4
1,2-propilenglicol (g)	718,0	844,5
Isosorbida (g)	243,2	
Índice de acidez de la resina pura (mg de KOH/g de resina)	44	43
Índice de hidroxilo de la resina pura (mg de KOH/g de resina)	101	104
Relación molar de grupos extremos hidroxilo y grupos extremos ácido carboxílico	2,3	2,42
Diluyente reactivo	Estireno	Estireno
Contenido en sólidos	65%	65%
Viscosidad a 23°C (mPa.s)	613	450
Tiempo de gelificación (min)	25	17
Tiempo pico (min)	41	64
Temperatura pico (°C)	130	73
Resistencia a la tracción (MPa)	75	60
Módulo de tracción (GPa)	4,2	3,2
Alargamiento de rotura (%)	1,9	2,3
Resistencia a la flexión (MPa)	111	90
Módulo de flexión (GPa)	4,3	2,8
Dureza Barcol	42	38
HDT (°C)	70	45

5 Estos ejemplos demuestran claramente que, además de ésteres de itaconato, también se pueden emplear otros diácidos o anhídridos con el fin de obtener propiedades mecánicas adecuadas para fines de construcción. Además, estos ejemplos también demuestran que mezclas de dioles se pueden emplear de acuerdo con la invención.

#### Ejemplos 5-8

Las resinas se prepararon mediante el procedimiento de síntesis estándar con los ingredientes que figuran en la tabla 4. Las resinas se curaron utilizando una disolución de cobalto (NL-49P) al 0,5% en peso, seguido de Trigonox 44B al 1,5% en peso como peróxido. El curado se monitorizó con el equipo del tiempo de gelificación.

Tabla 4

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Ácido itacónico	582	593	567	484
Anhídrido maleico				101
1,2-propilenglicol	317	342	282	330
Isosorbida	101	65	151	85
Índice de acidez de la resina pura (mg de KOH/g de resina)	45	43	49	56
Índice de hidroxilo de la resina pura (mg de KOH/g de resina)	94	94	99	78
Relación molar de grupos extremos hidroxilo y grupos extremos ácido carboxílico	2,1	2,2	2,02	1,4
Diluyente reactivo	Estireno	Estireno	Estireno	Estireno
Contenido en sólidos(%)	63	64	65	64
Viscosidad a 23°C (mPa.s)	1140	1250	1140	1475
Tiempo de gelificación (min)	19	28	34	14
Tiempo pico (min)	29	37	43	20
Temperatura (°C)	146	157	133	161
Resistencia a la tracción (MPa)	77	72	57	70
Módulo de tracción (GPa)	3,5	3,5	3,7	3,5
Alargamiento de rotura (%)	3,1	2,9	1,7	2,3
Resistencia a la flexión (MPa)	124	121	109	86
Módulo de flexión (GPa)	3,5	3,5	3,7	3,6
Dureza Barcol	45	45	43	52
HDT (°C)	98	95	91	104

- 5 Estos ejemplos demuestran que, además de itaconato también otro diácido o anhídrido insaturado se pueden emplear de acuerdo con la invención. Además de ello, estos ejemplos demuestran que, además de ácido itacónico como posible bloque de construcción renovable de base biológica también se puede emplear isosorbida como bloque de construcción renovable de base biológica.

#### Ejemplo 9

- 10 Se prepararon resinas mediante el procedimiento de síntesis estándar con los ingredientes listados en la Tabla 5. Las resinas se curaron utilizando una disolución de cobalto (NL-49P) al 0,5% en peso, seguido de Trigonox 44B al 2% en peso como peróxido. El curado se monitorizó con el equipo del tiempo de gelificación.

Tabla 5

	Ejemplo 9
Ácido itacónico (g)	732
1,3-propanodiol (g)	471
2-metil-hidroquinona	500 ppm
Índice de acidez de la resina pura (mg de KOH/g de resina)	44
Índice de hidroxilo de la resina pura (mg de KOH/g de resina)	106
Relación molar de grupos extremos hidroxilo y grupos extremos ácido carboxílico	2,41
Diluyente reactivo	Estireno
Contenido en sólidos (%)	65
Viscosidad a 23°C (mPa.s)	669
Tiempo de gelificación (min)	320
Tiempo pico (min)	334
Temperatura (°C)	143
Resistencia a la tracción (MPa)	63
Módulo de tracción (GPa)	2,9
Alargamiento de rotura (%)	3,1
Resistencia a la flexión (MPa)	90
Módulo de flexión (GPa)	2,8
HDT (°C)	105
Dureza Barcol	43

Este ejemplo demuestra que además de ácido itacónico como posible bloque de construcción renovable de base biológica también se puede emplear 1,3-propano-diol como bloque de construcción renovable de base biológica. De hecho, este ejemplo demuestra elegantemente que es posible emplear 100% de resinas de base biológica como resinas para fines de construcción.

5

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Resina de poliéster insaturado, que comprende ésteres de itaconato como insaturaciones reactivas, en donde el índice de acidez de la resina, determinado por titulación de acuerdo con la norma ISO 2114-2000, está en el intervalo de 25 a 125 mg de KOH/g de resina, y la relación molar de grupos extremos hidroxilo y grupos extremos ácido carboxílico está en el intervalo de 0,33 a 3.
2. Resina de poliéster insaturado de acuerdo con la reivindicación, en donde el índice de acidez está en el intervalo de 30 a 100 mg de KOH/g de resina.
3. Resina de poliéster insaturado de acuerdo con la reivindicación, en donde el índice de acidez está en el intervalo de 35 a 75 mg de KOH/g de resina.
- 10 4. Resina de poliéster insaturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la relación molar de grupos extremos hidroxilo y grupos extremos ácido carboxílico está en el intervalo de 0,33 a 0,9.
5. Resina de poliéster insaturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la relación molar de grupos extremos hidroxilo y grupos extremos ácido carboxílico está en el intervalo de 1,1 a 3.
- 15 6. Resina de poliéster insaturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el índice de OH de la resina, determinado por titulación de acuerdo con la norma ISO 4629-1996, es mayor que 25 mg de KOH/g de resina, preferiblemente mayor que 40 mg de KOH/g de resina.
7. Resina de poliéster insaturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el peso molecular Mn determinado en tetrahidrofurano utilizando GPC de acuerdo con la norma ISO 13885-1 empleando patrones de poliestireno, está en el intervalo de 750 a 10000 Dalton.
- 20 8. Resina de poliéster insaturado de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el peso molecular Mn está en el intervalo de 750 a 5000 Dalton.
9. Resina de poliéster insaturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos el 25% en peso de los bloques de construcción de ácido dicarboxílico de la resina de poliéster insaturado son bloques de construcción de ácido itacónico.
- 25 10. Resina de poliéster insaturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos el 25% en peso de los bloques de construcción de ácido dicarboxílico insaturados de la resina de poliéster insaturado son bloques de construcción de ácido itacónico.
11. Resina de poliéster insaturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina de poliéster insaturado comprende, además, bloques de construcción de isosorbida y/o 1,3-propano-diol.
- 30 12. Composición de resina que comprende una resina de poliéster insaturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, y un diluyente reactivo.
13. Composición de resina de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el diluyente reactivo es un compuesto etilénicamente insaturado.
- 35 14. Objeto o parte estructural curado, obtenido al curar una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12-13, con un iniciador.
15. Objeto o parte estructural curado de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el iniciador comprende un peróxido.
- 40 16. Uso de los objetos o partes estructurales curados de la reivindicación 15, en piezas de automóviles, barcos, anclaje químico, techos, construcción, contenedores, revestimientos, tuberías, tanques, suelos, aspas de molinos de viento.

17. Composición de revestimiento en polvo, que comprende una resina de poliéster insaturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

5 18. Composición de revestimiento en polvo de acuerdo con la reivindicación 17, en donde la resina de poliéster insaturado tiene una temperatura de transición vítrea, determinada mediante DSC a una tasa de calentamiento de 5°C/min, de al menos 20°C y a lo sumo 80°C.

19. Procedimiento para revestir un sustrato, que comprende las siguientes etapas:

- 10
- 1) aplicar una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17-18 a un sustrato, de modo que el sustrato se recubre parcial o totalmente con un revestimiento; y
  - 2) calentar el sustrato revestido parcial o totalmente obtenido durante un tiempo y a una temperatura tal que el revestimiento se cure al menos parcialmente.