(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 567 166**

(51) Int. CI.:

C09D 5/03 (2006.01)
C08F 283/01 (2006.01)
C08G 63/52 (2006.01)
C09D 167/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2010 E 10709858 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2411443**

(54) Título: **Proceso para preparación de poliésteres insaturados**

(30) Prioridad:

25.03.2009 EP 09156137
25.03.2009 EP 09156131
25.03.2009 EP 09156130
25.03.2009 EP 09156139
25.03.2009 EP 09156142

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2016

(73) Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

(72) Inventor/es:

SZKUDLAREK, MARIAN HENRYK;
JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS;
DUYVESTIJN, STEFANUS JACOBUS y
SILVESTRE, DI, SILVANA RENSINA ANTONNIETTA

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Proceso para preparación de poliésteres insaturados.

La presente invención se refiere a un proceso para preparación de resina poliéster insaturada, adecuada para ser utilizada en la fabricación de piezas estructurales, que comprenden unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas en la resina.

Las composiciones de resina poliéster insaturada aplicadas actualmente para la obtención de piezas estructurales contienen a menudo cantidades considerables de estireno como diluyente reactivo copolimerizable. Como resultado de la presencia de estireno, el estireno puede escapar durante la preparación y el curado, pero también incluso durante el uso a largo plazo de las mismas, y causa un olor indeseable, y posiblemente incluso también efectos tóxicos. Por tanto existe un deseo de reducir la emisión de estireno. Debido al hecho de que la fibra poliéster insaturada es sólo copolimerizable, la cantidad de estireno en las resinas que contienen estireno no puede reducirse más sin afectar desfavorablemente a las propiedades mecánicas de los materiales compuestos curados. Por consiguiente existe necesidad de resinas poliéster insaturadas homopolimerizables. Como se utiliza en esta memoria, una resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas se considera homopolimerizable en el caso de que al menos 25% en peso de los unidades estructurales de ácidos dicarboxílicos insaturados son susceptibles de homopolimerización, es decir son unidades estructurales de ácido itacónico.

No obstante, se ha encontrado que las resinas poliéster insaturadas homopolimerizables tienden a gelificarse (es decir polimerizarse) durante su preparación, en particular cuando se aplica el procedimiento de síntesis estándar UP en el cual todas las materias primas para la resina se mezclan y se condensan a temperaturas superiores.

Para los poliésteres insaturados a utilizar en la fabricación de piezas estructurales, los poliésteres insaturados tienen que ser susceptibles de polimerizarse por radicales libres (es decir curarse) después de haber diluido la resina con un diluyente reactivo. Esto significa que la gelificación durante la preparación de la resina poliéster insaturada tiene que evitarse.

WO-A-9727253 describe la síntesis de resinas de recubrimiento en polvo de base itacónica. En esta publicación no se aplica el procedimiento de síntesis UP estándar, en el cual la totalidad de las materias primas para la resina se mezclan y se condensan a temperaturas superiores. Los poliésteres insaturados homopolimerizables de base itacónica se han preparado por utilización del método de prepolímero, en el cual un polímero u oligómero con funcionalidad hidroxilo se modifica en el segundo paso con ácido itacónico y se condensa hasta índices de acidez bajos, o por utilización del método del anhídrido, en el cual los polímeros con funcionalidad hidroxilo se modifican con anhídrido itacónico, dando como resultado resinas de índice de acidez alto. En los poliésteres insaturados tal como se describen en esta solicitud de patente, la cantidad de ácido itacónico en la cantidad total de los ácidos carboxi multifuncionales es como máximo un 54%.

FR-A-1.295.841 da a conocer la preparación de poliésteres insaturados que comprenden unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas aplicando el procedimiento estándar de síntesis de poliésteres insaturados en presencia de hidroquinona. Una desventaja de la utilización de hidroquinona es que la viscosidad de la resina obtenida es relativamente alta. Se puede conseguir disminuir la viscosidad de la resina pura produciendo una resina con pesos moleculares más bajos. Sin embargo, esto puede dar como resultado un deterioro de las propiedades mecánicas del objeto curado.

El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para preparar un poliéster insaturado que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas, en el cual se puede aplicar el procedimiento para la síntesis del poliéster insaturado estándar y en el cual la viscosidad de resina preparada se puede disminuir en comparación con el caso en el que se usa hidroquinona, a la vez que se mantienen o incluso se mejoran las propiedades mecánicas del objeto curado.

Este objeto se ha logrado sorprendentemente en el sentido de que el proceso comprende hacer reaccionar al menos ácido itacónico y/o anhídrido itacónico y al menos un diol en presencia de una hidroquinona con una sustitución de tipo metilo, preferiblemente en presencia de 2-metilhidroquinona.

Una ventaja adicional del proceso de la presente invención es que las propiedades mecánicas de un objeto curado basado en una resina preparada con el proceso de acuerdo con la invención se pueden mejorar, tal como la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad a la tracción, resistencia a la flexión, módulo de flexión, dureza Barcol y/o HDT.

El proceso de la presente invención comprende preferiblemente:

(i) cargar el reactor con ácido itacónico y/o anhídrido itacónico, y opcionalmente otros ácido dicarboxílicos, al menos un diol y un inhibidor,

(ii) calentar el reactor hasta una temperatura de 180 a 200 °C hasta que el índice de acidez del poliéster insaturado formado sea inferior a 60 mg KOH/g de resina,

(iii) enfriar la resina formada, preferiblemente de 20 a 120 °C y

(iv) opcionalmente diluir la resina con un diluyente reactivo,

en donde el inhibidor es una hidroquinona con una sustitución de tipo metilo, preferiblemente 2-metilhidroquinona.

Como se utiliza en esta memoria, el factor de actividad de la gelificación de un inhibidor se define como la ratio de masa de partículas de gel/(masa del líquido + masa de las partículas del gel), en donde las masas están en g y se determinan después de la preparación de la resina, conforme a lo cual la preparación de la resina se efectúa utilizando 100 ppm de inhibidor en el comienzo de la síntesis de la resina.

En el caso del factor de actividad de la gelificación sea 0, no se observan visualmente partículas de gel en la resina. Esta inspección visual es una manera fácil de determinar si el factor de actividad de la gelificación es 0.

Algunos ejemplos de inhibidores con factores de actividad de la gelificación de 0 son la hidroquinona y las hidroquinonas con sustituciones de tipo metilo, tal como, por ejemplo, la 2-metilhidroquinona.

Como se utilizan esta memoria, el factor de eficacia de un inhibidor se define como la ratio η_{500}/η_{100} en la cual η_{500} es la viscosidad, medida a 125 °C utilizando una configuración de cono y placa, de una resina preparada con 500 ppm de inhibidor y cual η_{100} es la viscosidad, medida a 125 °C utilizando una configuración de cono y placa, de una resina preparada con 100 ppm de inhibidor.

El proceso de acuerdo con la invención se efectúa preferiblemente en presencia de 2-metilhidroquinona.

El proceso de acuerdo con la invención se efectúa preferiblemente en presencia de hidroquinona como un inhibidor adicional. El proceso de acuerdo con la invención, por lo tanto, se efectúa más preferiblemente en presencia de 2-metilhidroquinona e hidroquinona.

Por lo tanto, la invención se refiere a un proceso para preparar una resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas haciendo reaccionar al menos ácido itacónico y/o anhídrido itacónico y al menos un diol, en donde el proceso se efectúa en presencia de una hidroquinona con una sustitución de tipo metilo, preferiblemente en presencia de 2-metilhidroquinona. Preferiblemente, el proceso se efectúa en presencia también de hidroquinona. Preferiblemente, el proceso comprende:

(i) cargar el reactor con ácido itacónico y/o anhídrido itacónico y opcionalmente otros ácidos dicarboxílicos, al menos un diol y un inhibidor,

(ii) calentar el reactor hasta una temperatura de 180 a 200 °C hasta que el índice de acidez del poliéster insaturado formado sea inferior a 60 mg KOH/g de resina,

(iii) enfriar la resina formada, preferiblemente de 20 a 120 °C y

(iv) opcionalmente diluir la resina con un diluyente reactivo,

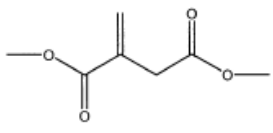
en donde el inhibidor es una hidroquinona con una sustitución de tipo metilo, preferiblemente 2-metilhidroquinona. Preferiblemente, el inhibidor es hidroquinona y una hidroquinona con una sustitución de tipo metilo. Más preferiblemente, el inhibidor es hidroquinona y 2-metilhidroquinona.

Sorprendentemente, los inventores observaron un efecto sinérgico adicional cuando se utiliza una combinación de hidroquinona y al menos una hidroquinona con una sustitución de tipo metilo, tal como, por ejemplo, 2-metilhidroquinona, ya que se pueden obtener propiedades mecánicas muy buenas de un objeto curado basado en una composición de resina que comprende un diluyente reactivo y una resina poliéster insaturada que comprende éster itaconato como insaturaciones reactivas.

Preferiblemente, la ratio molar de la cantidad de hidroquinona e hidroquinona con una sustitución de tipo metilo está comprendida en el intervalo de 0,2 a 5, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2.

El proceso de la presente invención se efectúa preferiblemente en presencia de al menos 25 ppm y más preferiblemente al menos 50 ppm de inhibidor. El proceso de la presente invención se efectúa preferiblemente en presencia de como máximo 2000 ppm, más preferiblemente como máximo 750 ppm de inhibidor (con relación a la cantidad de materias primas utilizadas para preparar la resina).

El poliéster insaturado conforme a la invención comprende unidades éster itaconato como unidades estructurales, que tienen la forma estructural siguiente:



Las unidades éster itaconato (a las que se hace referencia también como unidades estructurales de ácido itacónico) contienen una insaturación etilénica que es susceptible de copolimerizarse con un monómero copolimerizable en el

cual puede ser diluido el poliéster insaturado. El poliéster insaturado conforme a la invención puede fabricarse por policondensación de al menos un diol y ácido itacónico o anhídrido del ácido itacónico como ácido dicarboxílico insaturado. La policondensación puede efectuarse también en presencia de otros ácidos dicarboxílicos que 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, como por ejemplo ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y/o en presencia de ácidos o anhídridos dicarboxílicos aromáticos saturados como por ejemplo ácido o anhídrido ftálico y ácido isoftálico. En la polimerización se utiliza adicionalmente un diol, tal como por ejemplo 1,2-propilen-glicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, bisfenol A hidrogenado, o bisfenol A etoxilado/propoxilado.

Conforme a una realización preferida, el peso molecular del diol en la resina poliéster insaturada está comprendido en el intervalo de 60 a 250 Dalton. En una realización preferida, al menos parte de los dioles se selecciona de isosorbida o 1,3-propanodiol o ambos, derivados preferiblemente de una fuente no fósil, como por ejemplo maíz.

Preferiblemente, la cantidad total de diácidos oscila desde 20 a 80% molar y la cantidad total de dioles oscila desde 20 a 80% molar (en donde 100% molar es la suma de dioles y diácidos).

El poliéster insaturado conforme a la invención es preferiblemente homopolimerizable. En la resina poliéster insaturada conforme a la invención, preferiblemente al menos 25% en peso de los unidades estructurales de ácido dicarboxílico son unidades estructurales de ácido itacónico. Más preferiblemente, al menos 55% en peso de los unidades estructurales de ácido dicarboxílico en el poliéster insaturado conforme a la invención son unidades estructurales de ácido itacónico.

El poliéster insaturado conforme a la invención es preferiblemente homopolimerizable. Con preferencia, al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 55% en peso, de los unidades estructurales de ácido dicarboxílico insaturado son unidades estructurales de ácido itacónico.

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

El poliéster insaturado comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas está compuesto preferiblemente de 33 a 66% molar de monómeros de glicol, de 10 a 66% molar de monómeros de ácido itacónico, de 0 a 65% molar de monómeros de diácido insaturado (distintos de monómeros de ácido itacónico, como por ejemplo monómeros de los ácidos fumárico y maleico) y de 0 a 65% molar de diácidos distintos de monómeros de diácidos insaturados, preferiblemente de 0 a 50% molar de diácidos distintos de monómeros de diácidos insaturados.

El índice de acidez de la resina poliéster insaturada que contiene itaconato está comprendido preferiblemente en el intervalo de 30 a 100 mg KOH/g de resina, más preferiblemente desde 35 a 75 mg KOH/g de resina. Como se utiliza en esta memoria, el índice de acidez de la resina se determina por titulación conforme a ISO 2114-2000.

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

El índice de hidroxilo de la resina poliéster insaturada que contiene itaconato es preferiblemente mayor que 25 y más preferiblemente mayor que 40 mg KHO/g de resina. Como se utiliza en esta memoria, el índice de hidroxilo del poliéster que contiene itaconato se determina conforme a ISO 4629-1996.

Preferiblemente, el peso molecular del poliéster insaturado que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas es al menos 300 Dalton, preferiblemente al menos 500 Dalton y más preferiblemente al menos 750 Dalton. Preferiblemente, el peso molecular Mn del poliéster insaturado que comprende unidades éster itaconato como insaturación reactivas es como máximo 10.000 Dalton, más preferiblemente como máximo 5000 Dalton. El peso molecular (Mn) se determina en tetrahidrofurano utilizando GPC conforme a ISO 13885-1 empleando estándares de poliestireno y columnas apropiadas diseñadas para la determinación de los pesos moleculares.

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

La temperatura de transición vítrea T_g del poliéster insaturado es preferiblemente al menos -70ºC y como máximo 100ºC. En el caso de que el poliéster insaturado se aplique para propósitos de construcción, la temperatura de transición vítrea T_g de la resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención es preferiblemente al menos -70ºC, más preferiblemente al menos -50ºC y aún más preferiblemente al menos -30ºC. El valor T_g de la resina poliéster insaturada presente en la composición de resina conforme a la invención es preferiblemente como máximo 70ºC, más preferiblemente como máximo 50ºC y aún más preferiblemente como máximo 30ºC. Como se utiliza en esta memoria, el valor T_g se determina por medio de DSC (velocidad de calentamiento 5ºC/min).

La presente invención se refiere además a una composición de resina poliéster insaturada que comprende una resina poliéster insaturada que comprende éster itaconato como insaturaciones reactivas y una hidroquinona con una sustitución de tipo metilo. Una hidroquinona con una sustitución de tipo metilo preferida es la 2-metilhidroquinona. En una realización preferida, la composición de resina comprende un poliéster insaturado que comprende éster itaconato como insaturaciones reactivas y una combinación de una hidroquinona con una sustitución de tipo metilo, preferiblemente 2-metilhidroquinona, e hidroquinona. El poliéster insaturado que comprende éster itaconato como insaturaciones reactivas es preferiblemente homopolimerizable. En una realización preferida, la composición de resina comprende una resina poliéster insaturada homopolimerizable que comprende unidades éster itaconato, hidroquinona y 2-metilhidroquinona. La cantidad de hidroquinona y/o hidroquinona con una sustitución de tipo metilo es preferiblemente de al menos 25 ppm, más preferiblemente al menos 50 ppm, preferiblemente como máximo 2000 ppm, más preferiblemente como máximo 750 ppm (con relación a la composición de resina total).

En una realización, la composición comprende además un diluyente reactivo.

En una realización, la resina poliéster insaturada conforme a la invención puede aplicarse como una resina de recubrimiento de polvo. La preparación de composiciones de recubrimiento de polvo se describe por Misev en "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (pp. 224-300; 1991, John Wiley) que se incorpora por la presente como referencia. Por tanto, la presente invención se refiere también a una composición de recubrimiento de polvo que comprende el poliéster insaturado preparado con el proceso conforme a la invención. En el caso en que el poliéster insaturado conforme a la invención se aplica en una composición de recubrimiento de polvo, la temperatura de transición vítrea T_g de la resina poliéster insaturada es preferiblemente al menos 20ºC, más preferiblemente al menos 25ºC y aún más preferiblemente al menos 30ºC y como máximo 100ºC, más preferiblemente como máximo 80ºC y aún más preferiblemente como máximo 60ºC.

Un procedimiento común para preparar una composición de recubrimiento de polvo consiste en mezclar los componentes pesados por separado en un premezclador, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en una amasadora, preferiblemente en una extrusora para obtener un extrudato, enfriar el extrudato obtenido hasta que se solidifica y triturarlo en gránulos o copos que se muelen ulteriormente para reducir el tamaño de partícula seguido por clasificación apropiada a fin de obtener una composición de recubrimiento de polvo del tamaño de partícula correcto. Por tanto, la invención se refiere también a un proceso para la preparación de una composición de recubrimiento de polvo conforme a la invención que comprende los pasos de:

a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento de polvo que comprende el poliéster insaturado conforme a la invención para obtener una premezcla

b. calentar la premezcla obtenida, preferiblemente en una extrusora, para obtener un extrudato

c. enfriar el extrudato obtenido para obtener un extrudato solidificado y

d. romper el extrudato solidificado obtenido en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento de polvo

y que comprende preferiblemente el paso adicional de clasificar las partículas de polvo así preparadas por medio de un tamiz y recoger la fracción de tamizado con tamaño de partícula inferior a 90 µm.

La composición de recubrimiento de 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 metálicos, silicatos, carbonatos o sulfatos. Ejemplos de estabilizadores adecuados incluyen estabilizadores UV, tales como por ejemplo fosfonitos, tioéteres o HALS (fotoestabilizadores de amina impedida). Ejemplos de agentes desgasificadores incluyen benzoína y bisbenzoato de ciclohexano-dimetanol. Pueden añadirse también otros aditivos, tales como aditivos para mejora de la susceptibilidad de tribocarga.

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para recubrir un sustrato que comprende los pasos siguientes:

1) aplicar una composición de recubrimiento de polvo que comprende el poliéster insaturado conforme a la invención a un sustrato de tal modo que el sustrato está parcial o totalmente recubierto con un recubrimiento,

2) calentar el sustrato obtenido parcial o totalmente recubierto durante un tiempo y a una temperatura tales que el recubrimiento se cure al menos parcialmente.

La composición de recubrimiento de polvo de la presente invención puede aplicarse utilizando los métodos conocidos por las personas expertas en la técnica, utilizando por ejemplo pulverización electrostática o un lecho fluidizado electrostático.

En una realización preferida de la invención, el proceso conforme a la invención comprende adicionalmente el paso de diluir la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato con uno o más diluyentes reactivos

para obtener una composición de resina adecuada para ser aplicada para fines de construcción. En una realización preferida, el poliéster insaturado que comprende unidades éster itaconato se diluye en estireno, itaconato de dimetilo y/o un metacrilato.

La cantidad de diluyente reactivo en dicha composición de resina conforme a la invención está comprendida usualmente en el intervalo de 5 a 75% en peos, preferiblemente en el intervalo de 20 a 60% en peso, muy preferiblemente en el intervalo de 30 a 50% en peso (con relación a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo).

El diluyente se aplicará, por ejemplo, para disminución de la viscosidad de la composición de resina a fin de hacer más fácil la manipulación de la misma. Para propósitos de claridad, un diluyente reactivo es un diluyente que es susceptible de copolimerizarse con la resina poliéster insaturada. Compuestos etilénicamente insaturados pueden utilizarse ventajosamente como diluyente reactivo. Preferiblemente se utilizan como ingrediente reactivo estireno, itaconato de dimetilo y/o un compuesto que contiene metacrilato. En una realización de la invención, se utiliza como ingrediente reactivo estireno, α-metilestireno, 4-metilestireno, compuestos que contienen (met)acrilato, N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama. En esta realización, se utiliza preferiblemente como diluyente reactivo estireno y/o un compuesto que contiene (met)acrilato, utilizándose más preferiblemente como ingrediente reactivo un compuesto que contiene (met)acrilato. En otra realización, se utiliza como ingrediente reactivo ácido itacónico o un éster de ácido itacónico. En una realización más preferida, el diluyente reactivo comprende un éster de ácido itacónico y al menos otro compuesto etilénicamente insaturado, tal como por ejemplo estireno, α-metilestireno, 4-metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama. En esta realización, la composición de resina comprende preferiblemente un éster de ácido itacónico como diluyente reactivo y estireno como diluyente reactivo o un compuesto que contiene metacrilato como ingrediente reactivo. Un éster preferido de ácido itacónico es itaconato de dimetilo.

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

El co-iniciador amínico que puede estar presente en la composición es preferiblemente una amina aromática y aún más preferiblemente una amina aromática terciaria. Aceleradores adecuados incluyen N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina; toluidinas y xilidinas tales como N,N-diisopropanol-para-toluidina; N,N-dimetil-p-toluidina; N,N-bis(2-hidroxietil)xilidina y -toluidina. La cantidad de amina en la composición de resina (con relación a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo) es generalmente 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 10% en peso, preferiblemente como máximo 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 comprendido 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, y cromo. Metales de transición preferidos son V, Cu, Co, Mn y Fe.

Después de haber diluido el poliéster separado conforme a la invención con diluyente reactivo, pueden añadirse inhibidores de radicales adicionales. Estos inhibidores de radicales se seleccionan preferiblemente del grupo de compuestos fenólicos, benzoquinonas, hidroquinonas, catecoles, radicales estables y/o fenotiazinas. La cantidad de inhibidor de radicales que puede añadirse puede variar dentro de límites bastante amplios, y puede seleccionarse como una primera indicación del tiempo de gel que se desea alcanzar.

Ejemplos adecuados de inhibidores de radicales que pueden utilizarse en las composiciones de resina conforme a 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'-isopropilidenodifenol, 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 conocido también como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto conocido también como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto conocido también como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (denominado también 3-carboxi-PROXYL), galvinoxil, aluminio-N-nitrosofenil-hidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

Ventajosamente, la cantidad del inhibidor de radicales en la composición de resina conforme a la invención está comprendida en el intervalo de 0,0001 a 10% en peso, (con relación a la cantidad total de poliéster insaturado y diluyente reactivo). De modo más preferible, la cantidad de inhibidor en la composición de resina está comprendida en el intervalo de 0,001 a 1% en peso. El profesional experto puede evaluar muy fácilmente, dependiendo del tipo de inhibidor seleccionado, la cantidad del mismo que conduce a resultados satisfactorios conforme a la invención.

La presente invención se refiere adicionalmente a un proceso para curado por radicales de la composición de resina conforme a la invención, en donde el curado se efectúa por adición de un iniciador a la composición de resina como se ha descrito arriba. Preferiblemente, el curado se efectúa a una temperatura en el intervalo de -20 a +200ºC. El iniciador es un fotoiniciador, un iniciador térmico y/o un iniciador rédox. Preferiblemente, el iniciador es un compuesto de tipo peróxido.

Como se entiende en esta memoria, un fotoiniciador es susceptible de iniciar el curado por irradiación. Debe entenderse que la foto-iniciación es un curado que utiliza irradiación con luz de una longitud de onda adecuada (foto-irradiación). A esto se hace referencia también como foto-curado.

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

El sistema de fotoiniciación que puede utilizarse en el contexto de la presente invención puede seleccionarse del gran grupo de sistemas foto-iniciadores conocidos por las personas expertas. Un número muy grande de sistemas de fotoiniciación adecuados puede encontrarse, 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 puede seleccionarse de azocompuestos como por ejemplo azo-isobutironitrilo (AIBN), compuestos C-C lábiles 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 rédox es preferiblemente un peróxido orgánico en combinación con al menos uno de los co-iniciadores arriba mencionados. Ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, hidroperóxidos, peroxi-carbonatos (de la fórmula -OC(O)OO-), peroxiésteres (de la fórmula -C(O)OO-), diacilperóxidos (de la fórmula -C(O)OOC(O)-), dialquilperóxidos (de la fórmula -OO-), etc.

La presente invención se refiere adicionalmente también a objetos o a piezas estructurales curados preparados a partir de composiciones de resina poliéster insaturada como se han descrito arriba, por curado con un iniciador como se ha descrito arriba. Como se utiliza en esta memoria, las composiciones estructurales de resina son susceptibles de proporcionar piezas estructurales. Generalmente, tales composiciones de resina son sistemas no acuosos. Tales sistemas contienen como máximo 5% en peso de agua, resultante principalmente de las reacciones durante la preparación de la resina. Como se entiende en esta memoria, se considera que las piezas estructurales tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. Sectores de uso final en los que pueden aplicarse las composiciones de resina conforme a la presente invención son por ejemplo piezas de automóviles, barcos, anclaje químico, techos, construcción, envases, revestimientos, tuberías, tanques, suelos y aspas de molinos eólicos.

La presente invención se refiere en particular a objetos o piezas estructurales curados obtenidos por curado de una composición de resina conforme a la invención con un iniciador, que comprende preferiblemente un peróxido. Conforme a una realización, el curado se efectúa preferiblemente por moldeo, efectuándose más preferiblemente el curado por moldeo de compresión a fin de obtener en particular una pieza SMC o BMC. El moldeo se efectúa preferiblemente a una temperatura de al menos 130ºC, más preferiblemente al menos 140ºC; y a una temperatura de como máximo 170ºC, más preferiblemente como máximo 160ºC.

La invención se muestra a continuación por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos respaldan el alcance de las reivindicaciones. Sin embargo, la invención no se limita a las realizaciones específicas que se presentan en los ejemplos.

Síntesis de Resina Estándar

Los dioles, diácidos y/o anhídridos, opcionalmente inhibidor y catalizador, se cargaron en una vasija equipada con una columna de relleno, un dispositivo de medida de la temperatura y una entrada de gas inerte. La mezcla se calentó lentamente por métodos usuales a 200ºC. La mezcla se mantuvo a 200ºC hasta que cesó la destilación de agua. La columna de relleno se retiró y la mezcla se mantuvo a presión reducida hasta que el índice de acidez alcanzó un valor inferior a 50 mg KOH/g de resina. Se disipó luego el vacío con gas inerte, y la mezcla se enfrió a 130ºC o temperatura inferior. Las resinas UP sólidas se obtuvieron de este modo. A continuación, la resina sólida se disolvió en un diluyente reactivo a temperaturas inferiores a 80ºC.

Monitorización del Curado

El curado se monitorizó por medio de equipo estándar de tiempo de gel. Debe entenderse que esto significa que tanto el tiempo de gel (T_{gel} o $T_{25\rightarrow 35ºC}$) como el tiempo pico (T_{pico} o $T_{25\rightarrow pico}$) se determinaron por medidas de exotermia conforme al método de DIN 16945 cuando se curaba la resina con el peróxido que se indica.

Determinación de las Propiedades Mecánicas

Para la determinación de las propiedades mecánicas se prepararon piezas coladas de 4 mm. Después de 16 horas, las piezas curadas se retiraron del molde y se sometieron a post-curado utilizando 24 h a 60ºC seguido por 24 h a 80ºC.

Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron conforme a ISO 527-2. La Temperatura de Deformación Térmica (HDT) se midió conforme a ISO 75-A.

La viscosidad de la resina disuelta se determinó a 23ºC utilizando un instrumento de física. La viscosidad de la resina pura se determinó a 125ºC utilizando un dispositivo de cono y plana (Brookfield CAP200+ Cono 3).

Experimentos Comparativos A-G y Ejemplo 1

Se prepararon resinas por el procedimiento de síntesis estándar con los ingredientes e inhibidores enumerados en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ej. 1	Comp. A	Comp. B	Comp. C	Comp. D	Comp. E (no se añadió inhibidor)	Comp. F	Comp. G
Ácido itacónico (g)	732	732	732	732	732	732	732	732
Propilenglicol (g)	471	471	471	471	471	471	471	471
2-metilhidroquinona	0,12 (100 ppm)							
Hidroquinona		0,12 (100 ppm)						
t-butilhidroquinona			0,12 (100 ppm)					
Tempol				0,12 (100 ppm)				
p-metoxifenol					0,12 (100 ppm)			
Benzoquinona							0,12 (100 ppm)	
2-metilbenzoquinona								0,12 (100 ppm)
Índice de acidez de la resina (mg KOH/g de resina)	44	45	45	45	45	45	45	45
Viscosidad 125 °C (cono y placa) dPa.s	3,62	9,21	Gel	Gel	Gel	Gel	Gel	Gel
Factor de actividad de la gelificación	0	0	1	1	1	No relevante	1	1

Estos experimentos muestran claramente que si se emplean itaconatos en la preparación de poliésteres insaturados los inhibidores deberían ser inhibidores con un factor de actividad de la gelificación bajo ya que emplear inhibidores con un factor de actividad de la gelificación elevado dio como resultado un gel que no pudo utilizarse posteriormente. Además, al comparar el Ejemplo 1 con el Experimento Comparativo A muestra que la hidroquinona con una sustitución de tipo metilo es un inhibidor más eficaz en comparación con la hidroquinona debido a que la viscosidad de la resina pura a 125 ºC es mucho más baja.

Experimentos comparativos H-I y Ejemplo 2-4

Las resinas se prepararon mediante un procedimiento de síntesis estándar con los ingredientes enumerados en la tabla 2. Las resinas se curaron utilizando un 0,5% en peso de una solución de cobalto (NL-49P) y a continuación un 2% en peso de Trigonox 44B como peróxido. Se monitorizó el curado con el equipo de tiempo de gel.

Tabla 2

	Comp. H	Comp. I	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Ácido itacónico (g)	732	732	732	732	732
Polietilenglicol (g)	471	471	471	471	471
Hidroquinona	0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)			0,3 (250 ppm)
2-metilhidroquinona			0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)	0,3 (250 ppm)
Viscosidad a 125 ºC (cono y placa) dPa.s	9,21	4,25	3,62	2,43	2,05
Índice de acidez de la resina (mg KOH/g de resina)	45	44	44	44	46
Factor de eficacia = $\eta_{500ppm}/\eta_{100\ ppm}$		0,46		0,67	
Diluyente reactivo	Estireno	Estireno	Estireno	Estireno	Estireno
% de contenido sólido	65	65	65	65	65
Viscosidad a 23 °C mPa.s	1518	816	839	747	623
Resistencia a la tracción (MPa)	46	58	72	79	74
Módulo de elasticidad a la tracción (GPa)	2,1	2,6	3,4	3,4	3,8
Elongación en el punto de rotura (%)	4,7	4,3	2,9	4	2,7
Resistencia a la flexión (MPa)	73	87	105	106	117
Módulo de flexión (GPa)	2,3	2.8	3,2	3,3	3,8
Dureza Barcol	27	35	34	40	48
HDT (ºC)	77	85	96	95	103

Estos ejemplos muestran que la hidroquinona tiene un factor de eficacia ($\eta_{500ppm}/\eta_{100ppm}$) medio y la 2-metilhidroquinona tiene un factor de eficacia elevado. Además, el Ej. 2 vs el Ej. Comp. H o el Ej. 3 vs el Ej. Comp. I muestran que un inhibidor con un factor de eficacia elevado da como resultado una resina con una viscosidad menor, ya esté como resina pura o como una resina diluida, así como también una mejora en las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad a la tracción, resistencia a la flexión y módulo de flexión, dureza barcol y estabilidad térmica (según lo indica HDT). Además, el Ejemplo 4 en comparación

con el Ej. Comp. I y el Ejemplo 3 muestran que existe un efecto sinérgico respecto a la disminución de la viscosidad y una mejora adicional de las propiedades mecánicas tal como lo ejemplifica la estabilidad térmica (HDT) cuando se utiliza una combinación de inhibidores con diferentes factores de eficacia, es decir un inhibidor con un factor de eficacia elevado (0,55-1) y un inhibidor con un factor de eficacia medio (0,3-0,55).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparación de una resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas, haciendo reaccionar al menos ácido itacónico y/o anhídrido itacónico y al menos un diol, en donde el proceso se efectúa en presencia de hidroquinona con una sustitución de tipo metilo.

2. El proceso conforme a la reivindicación 1, en donde el proceso comprende los pasos de:

(i) cargar el reactor con ácido itacónico y/o anhídrido itacónico y al menos un diol y la hidroquinona con una sustitución de tipo metilo,

(ii) calentar el reactor hasta una temperatura de 180 a 200 °C hasta que el índice de acidez del poliéster insaturado formado sea inferior a 60 mg KOH/g de resina,

(iii) enfriar la resina formada de 20 a 120 °C.

3. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de hidroquinona con una sustitución de tipo metilo es de al menos 25 ppm y como máximo 2000 ppm, con relación a la cantidad de materias primas utilizadas para preparar la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas.

4. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de hidroquinona con una sustitución de tipo metilo es de al menos 25 ppm y como máximo 750 ppm, con relación a la cantidad de materias primas utilizadas para preparar la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas.

5. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas está compuesta por:

i) de un 33 a un 66% molar de monómeros de glicol,

ii) de un 10 a un 66% molar de monómeros de ácido itacónico,

iii) de un 0 a un 65% molar de monómeros de diácido insaturado diferentes de los monómeros de ácido itacónico, y

iv) de un 0 a un 65% molar de diácidos diferentes de los monómeros de diácido insaturado.

6. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas tiene un índice de acidez determinado por titulación conforme a ISO 2114-2400, en el intervalo de 30 a 100 mg KOH/g de resina.

7. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas tiene un índice de hidroxilo determinado por titulación conforme a ISO 4629-1996 superior a 25 mg KOH/g de resina.

8. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas tiene un Mn determinado en tetrahidrofurano utilizando GPC conforme a ISO 13885-1 empleando estándares de poliestireno de al menos 750 y como máximo 10.000 Da.

9. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas tiene una temperatura de transición vítrea determinada por medio de DSC con una velocidad de calentamiento de 5 ºC/min de al menos -70 y como máximo 100 °C.

10. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la hidroquinona con una sustitución de tipo metilo es 2-metilhidroquinona.

11. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso se efectúa en presencia también de hidroquinona.

12. El proceso conforme a la reivindicación 11, en donde la ratio molar de la cantidad de hidroquinona e hidroquinona con una sustitución de tipo metilo está en el intervalo de 0,2 a 5.

13. El proceso conforme a la reivindicación 11, en donde la ratio molar de la cantidad de hidroquinona e hidroquinona con una sustitución de tipo metilo está en el intervalo de 0,5 a 2.

14. El proceso conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos un 25% en peso de las unidades estructurales de ácido dicarboxílico insaturado de la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas son unidades estructurales de ácido itacónico.

15. Una composición de resina que comprende una resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas y una hidroquinona con una sustitución de tipo metilo.

16. La composición de resina conforme a la reivindicación 15, en donde la hidroquinona con una sustitución de tipo metilo es 2-metilhidroquinona y la composición de resina comprende además hidroquinona.

17. La composición de resina conforme a cualquiera de las reivindicaciones 15-16, en donde la cantidad de hidroquinona con una sustitución de tipo metilo es de al menos 25 ppm y como máximo 2000 ppm con relación a la composición de resina total.

18. La composición de resina conforme a cualquiera de las reivindicaciones 15-16, en donde la cantidad de la hidroquinona con una sustitución de tipo metilo es al menos 25 ppm y como máximo 750 ppm con relación a la composición de resina total.

19. La composición de resina conforme a cualquiera de las reivindicaciones 15-18, que además comprende un iniciador.

20. La composición de resina conforme a la reivindicación 19 en donde el iniciador es un peróxido.

21. La composición de resina conforme a cualquiera de las reivindicaciones 15-20, en donde al menos un 25% en peso de las unidades estructurales de ácido dicarboxílico insaturado de la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas son unidades estructurales de ácido itacónico.

22. La composición de resina conforme a cualquiera de las reivindicaciones 15-21 que además comprende un diluyente reactivo que es capaz de copolimerizar con la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas.

23. Un objeto o pieza estructural curados obtenidos a partir de una composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15-22 mediante un curado con un iniciador.

24. El objeto o pieza estructural curados conforme a la reivindicación 23, en donde el iniciador comprende un peróxido.

25. El uso del objeto o la pieza estructural curados de la reivindicación 23 o la reivindicación 24 en piezas de automóviles, barcos, anclaje químico, techos, construcción, envases, revestimientos, tuberías, tanques, suelos o aspas de molinos eólicos.

26. Una composición de recubrimiento de polvo que comprende una composición de resina conforme a cualquiera de las reivindicaciones 15-22.

27. La composición de recubrimiento de polvo conforme a la reivindicación 26, en donde la resina poliéster insaturada que comprende unidades éster itaconato como insaturaciones reactivas tiene una temperatura de transición vítrea determinada por medio de DSC con una velocidad de calentamiento de 5 ºC/min de al menos 20 y como máximo 100 °C.

28. Un proceso para recubrir un sustrato con una composición de recubrimiento de polvo conforme a cualquiera de las reivindicaciones 26-27, que comprende los pasos de:

1) aplicar la composición de recubrimiento de polvo a un sustrato de tal modo que el sustrato esté parcial o totalmente recubierto con un recubrimiento,

2) calentar el sustrato parcial o totalmente recubierto obtenido durante un tiempo y a una temperatura tales que el recubrimiento se cure al menos parcialmente.