

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 249**

51 Int. Cl.:

**C07C 407/00** (2006.01)

**C08F 299/04** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/14** (2006.01)

**C08L 67/06** (2006.01)

**C08L 63/10** (2006.01)

**C07C 409/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2008** **E 08856836 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016** **EP 2217567**

54 Título: **Composición peroxídica**

30 Prioridad:

**06.12.2007 EP 07023646**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente:  
**13.10.2016**

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)**  
**HET OVERLOON 1**  
**6411 TE HEERLEN, NL**

72 Inventor/es:

**FREESE, MATTHIAS;**  
**HILZENDEGEN, PETER;**  
**LAUTERWASSER, FRANK;**  
**LORENZ, REINHARD;**  
**SOKIRA, ALEXANDER y**  
**JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 586 249 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

## Composición peroxídica

El presente invento se refiere a una composición peroxídica que comprende un peróxido. El presente invento se refiere además a un procedimiento para curar por radicales a una composición de resina de un poliéster insaturado o de un éster vinílico usando dicha composición peroxídica. El presente invento se refiere además a una composición de dos componentes, que comprende por lo menos un primer componente, que es una composición de resina curable que comprende un poliéster insaturado y/o un éster vinílico, y por lo menos un segundo componente que comprende la composición peroxídica, siendo la composición de dos componentes apropiada para usarse en unos materiales compuestos para el moldeo de láminas (del inglés sheet moulding composites) o unos materiales compuestos para moldeo a granel (del inglés bulk moulding compousites (con los acrónimos SMCs y BMCs).

Las resinas curables en general y las resinas de poliésteres insaturados y las resinas de ésteres vinílicos, en particular, son útiles en una diversidad de aplicaciones, inclusive partes o piezas de automóviles. En un típico material compuesto para moldeo de láminas (SMC) o material compuesto para moldeo a granel (BMC) usada en las industrias del automóvil, el componente de poliéster insaturado representa usualmente alrededor de un 10 a 15 % en peso de la formulación total. Los materiales SMC y BMC basados en resinas de poliésteres insaturados exhiben generalmente excelentes propiedades físicas, un buen aspecto de las superficies así como buena capacidad meteorológica. Los denominados SMCs de la clase A forman una categoría de SMCs, que se usa preferiblemente en las industrias automovilísticas, esto es, ellas son particularmente excelentes en propiedades superficiales y, entre otras cosas debido a la presencia de ciertos aditivos de bajo perfil, muestran muy buenas propiedades dimensionales (una contracción de desde aproximadamente -0,05 % a -0,1 % cuando se curan). Ellos se aplican generalmente en la producción de partes o piezas de carrocerías de coches o incluso de carrocerías de coches completas. A pesar de estas ventajas, los materiales compuestos que se basan en un poliéster insaturado o en un éster vinílico de acuerdo con el estado de la técnica, tienden a exhibir una emisión relativamente alta de compuestos orgánicos volátiles, del inglés volatile organic compounds) (con el acrónimo VOC).

Se han intentado hasta ahora muchos enfoques para reducir las emisiones de VOC de materiales compuestos basados en un poliéster insaturado o en un éster vinílico. Por ejemplo, se puede hacer referencia a unos intentos de cambiar la composición de una resina, al uso de un diluyente reactivo y al uso de unos iniciadores más activos para la reacción de polimerización.

Por ejemplo, como se ha descrito en los folletos "Emissionen aus SMC/BMC Bauteilen" [emisiones a partir de piezas constructivas de SMC/BMC], partes 1 & 2, de la "Arbeitsgemeinschaft Verstärkter Kunststoffe e.V.", [Comunidad de trabajo de materiales sintéticos reforzadores e.V.], 1997, ha resultado que el hecho de reemplazar a unos agentes iniciadores peroxídicos corrientemente usados tales como un t-butil-peroxi benzoato (p.ej. el Trigonox® C, AKZO; Países Bajos), por otros agentes iniciadores peroxídicos tales como unos peroxi carbonatos, por ejemplo el t-butil-peroxi carbonato de 2-etil-hexilo (p.ej. el Trigonox® 117, de AKZO; Países Bajos) u otros similares, ya conduce a una mejoría principal en las emisiones de VOC por evitación de la formación de trazas de benceno en el material de SMC/BMC. Correspondientemente, hoy en día, los peroxi carbonatos, en particular el Trigonox 117, son considerados como el agente iniciador clásico en partes o piezas de SMC para automóviles.

Una reducción adicional con respecto a los VOC se necesita, sin embargo, urgentemente con el fin de cumplir con la futura legislación medioambiental para coches. Unas reglamentaciones muy exigentes a este respecto están ahora en preparación, por ejemplo, bajo los auspicios del Californian Air Resources Board [Junta de recursos aéreos de California (con el acrónimo CARB)]. Se puede hacer referencia a un artículo ("Entwicklung HC emissionsoptimierter KFZ-Bauteile") [Desarrollo de piezas constructivas para camiones optimizadas en cuanto a emisiones de hidrocarburos] de Frank, U. y colaboradores, en Kunststoffe im Automobilbau [Materiales Sintéticos en la onstrucción de automóviles], Düsseldorf, VDI-Verlag, 2002. Los fabricantes de coches serán obligados a reducir cualesquiera emisiones no combustibles a niveles más bajos y, por lo tanto ellos también demandarán unas reducciones en emisiones a los suministradores de todas las piezas y partes de automóviles que sean susceptibles de contribuir a emisiones de VOC. Correspondientemente hay una gran necesidad en la industria de proporcionar piezas moldeadas y en particular unas piezas de SMC y BMC que tengan unas emisiones de VOC significativamente reducidas.

Los autores del invento han encontrado ahora que se puede conseguir una importante reducción de las emisiones de VOC de unos materiales compuestos basados particularmente en un poliéster insaturado o en un éster vinílico tales como partes o piezas de SMC y BMC usando un monoperoxi carbonato orgánico R-O-CO-O-O-butilo terciario, en donde R es un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Sin embargo a la vista de la naturaleza explosiva de estos peróxidos, se prefiere preparar o por lo menos diluir dicho peróxido antes de usarlo en un flemador. Los flemadores, también conocidos como diluyentes, son bien conocidos en la técnica y resultan útiles para un mejor tratamiento, una mejor seguridad y similares.

Un diluyente clásico, usado para la incorporación en un agente iniciador peroxídico durante la producción o antes de su uso es una esencia mineral inodora, del inglés odorless mineral spirit (OMS), a saber el 1-dodecanol. Un problema que se plantea con el uso de la OMS es que ella causa emisiones de VOC; véase por ejemplo el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2006/000959. Esta solicitud de patente describe por ejemplo que el OO-(t-butil) O-isopropil monoperoxi carbonato diluido en el fumarato de dietilo da como resultado una reducida emisión de VOC, comparada con la dilución en una esencia mineral inodora.

El problema que se plantea con el uso de tales flemadores tales como el 1-dodecanol y el fumarato de dietilo reside en que pueden ser afectadas negativamente la calidad superficial y/o las propiedades mecánicas de las partes o piezas obtenidas moldeando unos materiales compuestos basados en un poliéster insaturado o en un éster vinílico.

El objeto del presente invento es proporcionar una combinación de un peróxido y un flemador que, después de haber curado una composición curable con dicha combinación de un peróxido y un flemador, da como resultado una pieza curada con una combinación excepcional de buenas propiedades, en particular una baja emisión de VOC; una buena calidad superficial, esto es una baja ondulación a corto plazo, del inglés short term waviness (con el acrónimo STW), una baja ondulación a largo plazo, del inglés long term waviness (LTW), una buena homogeneidad, un alto brillo y una baja cantidad de defectos superficiales; unas buenas propiedades mecánicas, esto es de resistencia a la flexión, deformación exterior de fibras, módulo E de flexión y resistencia al impacto; y un bajo olor.

Este objetivo se consigue sorprendentemente mediante el recurso de que el peróxido es un monoperoxi carbonato orgánico R-O-CO-O-O-butilo terciario, en donde R es un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y la composición peroxídica comprende además un polialquilen poliol. El polialquilen poliol sirve como flemador. Las palabras "flemador" y "diluyente" se usan como sinónimas en esta memoria descriptiva.

Por lo tanto, la composición peroxídica de acuerdo con el presente invento se puede usar para preparar en particular unos materiales compuestos basados en un poliéster insaturado o en un éster vinílico tal como en forma de partes o piezas automovilísticas de SMC y BMC que tienen un bajo contenido de compuestos volátiles, al mismo tiempo que siguen siendo buenas las propiedades superficiales de la parte o pieza moldeada, el olor y las propiedades mecánicas. El bajo contenido de materiales volátiles puede ser reducido significativamente, pero no a expensas de la superficie de clase A de la pieza moldeada.

R es preferiblemente un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, más preferiblemente un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e incluso más preferiblemente un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

Unos monoperoxi carbonatos orgánicos preferidos son (butil terciario)-peroxi carbonato de metilo, (butil terciario)-peroxi carbonato de etilo, (butil terciario)-peroxi carbonato de propilo, (butil terciario)-peroxi carbonato de isopropilo, (butil terciario)-peroxi carbonato de butilo, (butil terciario)-peroxi carbonato de isobutilo, (butil terciario)-peroxi carbonato de butilo, (butil terciario)-peroxi carbonato de ciclopentilo. Un monoperoxi carbonato orgánico particularmente preferido es el (butil terciario)-peroxi carbonato de isopropilo.

La composición peroxídica de acuerdo con el invento comprende un polialquilen poliol como flemador o diluyente.

El polialquilen poliol presente en la composición peroxídica es un polímero o un oligómero. Preferiblemente, el peso molecular del polialquilen poliol en la composición peroxídica es de desde 300 hasta e inclusive 5.000 g/mol y más preferiblemente desde 400 hasta e inclusive 2.000 g/mol. Para las finalidades del invento, el concepto de peso molecular significa un peso molecular medio numérico como se determina por una cromatografía de penetrabilidad en gel.

Preferiblemente, el polialquilen poliol contiene unos radicales de poliéter. Unos polialquilen polioles que contienen radicales de poliéter son, por ejemplo, unos polímeros tales como unos poliésteres, policarbonatos o poliuretanos con radicales de poliéter, tales como por ejemplo un poli(óxido de etileno), un poli(óxido de propileno), un poli(tetrahidrofurano), un poli(óxido de ciclohexeno), unos bloques de copolímeros de óxido de etileno y de óxido de propileno, pero también incluyen unos poliéteres, tales como unos copolímeros de óxido de etileno, unos copolímeros de óxido de propileno, unos copolímeros de poli(tetrahidrofurano), unos copolímeros de óxido de etileno con óxido de ciclohexeno, así como unos poliéteres simples, tales como un poli(óxido de etileno), un poli(óxido de propileno) o un poli(tetrahidrofurano).

Preferiblemente el polialquilen poliol es un poliéter.

En una forma preferida de realización, el polialquilen poliol es un poliéter con la fórmula HO-[CHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-O]<sub>y</sub>-H, en la que R es hidrogeno o metilo, x es un número entero de 1 a 4, e y es un número entero de 2-50.

De acuerdo con otra forma preferida de realización, el polialquilen poliol es un polialquilen glicol, que contiene preferiblemente radicales de etilen glicol y/o radicales de propilen glicol. Más preferiblemente, el polialquilen poliol es

un poli(1,2-propilen glicol). Se ha encontrado sorprendentemente que el peróxido de la composición peroxídica de acuerdo con el invento se puede preparar ventajosamente en el seno de un poli(1,2-propilen glicol). Preferiblemente, se usa un poli(1,2-propilen glicol) que tiene un peso molecular de desde 300 hasta 5.000 g/mol, más preferiblemente de desde 400 hasta 2.000 g/mol y todavía más preferiblemente de desde 700 hasta 1.000 g/mol. El hecho de usar un poli-(1,2-propilen glicol) que tiene un peso molecular dentro de este intervalo preferido da como resultado que los efectos ventajosos del invento sean incluso más pronunciados.

Evidentemente, se pueden emplear de acuerdo con el invento mezclas de diferentes polialquilen polioles.

En este invento el poli(alquilen glicol) está sirviendo como un flemador o como un diluyente para el monoperoxi carbonato. Cuando se considera desde aspectos de seguridad, el polialquilen poliol reduce cualquier reactividad indeseada del peróxido (es decir con explosión por choque o un comportamiento de sustentación de la llama). Junto a ello, se puede requerir por la legislación (concerniente a explosivos, seguridad de transporte y almacenamiento) reducir el contenido de oxígeno activo dentro de un cierto límite. Cuando se considera con los ojos de un tecnólogo de resinas de poliésteres insaturados, el polialquilen poliol actúa como un diluyente. Su característica especial consiste en que ellos no tienen un efecto desfavorable en el procedimiento de SMC/BMC y tampoco lo tienen sobre el rendimiento de la parte o pieza de SMC/BMC y al mismo tiempo no contribuyen a la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) por la parte o pieza de SMC/BMC curada.

La cantidad mínima, requerida por motivos de seguridad, de un polialquilen poliol en la composición peroxídica de acuerdo con el presente invento, depende de la clase de peróxido que se use, y es en general de por lo menos 5 % en peso, en la mayor parte de los casos de por lo menos 10 % en peso (en relación con la composición peroxídica total). Por ejemplo, para el (butil terciario) peroxi carbonato de isopropilo, la cantidad de polialquilen poliol es por lo menos de 23 % en peso (en relación con la composición peroxídica total). La cantidad máxima del polialquilen poliol no es crítica y en general es más baja que 99 % en peso y en la mayor parte de los casos es más baja que 95 % en peso (en relación con la composición peroxídica total).

Los peróxidos más arriba mencionados y su método de preparación son bien conocidos en la especialidad. Las diluciones de los peróxidos se pueden efectuar en cualquier etapa conveniente en el procedimiento, antes de, durante y/o después de su preparación. Por motivos de seguridad, la dilución del peróxido se efectúa preferiblemente antes de y/o durante su preparación.

El presente invento se refiere además a un procedimiento para curar por radicales una composición de resina de poliéster insaturado o de éster vinílico, en donde el procedimiento comprende (i) combinar una composición de resina de poliéster insaturada o de éster vinílico con la composición peroxídica del presente invento y luego (ii) curar por radicales la composición de resina. Preferiblemente, el procedimiento de curado se efectúa moldeando a una temperatura aumentada, más preferiblemente moldeando por compresión para obtener preferiblemente un material compuesto para el moldeo de láminas o un material compuesto de moldeo a granel.

El presente invento se refiere además a una composición de dos componentes, que comprende por lo menos un primer componente que es una composición de resina curable que comprende un poliéster insaturado y/o un éster vinílico, y por lo menos un segundo componente que comprende la composición peroxídica del invento. Preferiblemente, la composición de resina curable es una composición de curado térmico. La composición de resina curable comprende preferiblemente (a) un poliéster insaturado o un éster vinílico, (b) un monómero que se copolimerizará con el poliéster insaturado o el éster vinílico, (c) un material de refuerzo fibroso. Opcionalmente también se podrían incluir un aditivo de bajo perfil y/o un aditivo de baja contracción (d), un material de carga (e), un agente espesante (f), un agente de desmoldeo (g), un agente humectante (h) y un agente reductor de la viscosidad (g). Una persona experta en la técnica conoce qué intervalos se pueden aplicar para los componentes de la composición de resina curable del presente invento. Unos apropiados intervalos son: 5-35 % en peso de un poliéster insaturado y/o de un éster vinílico, 25-75 % en peso de un monómero que se copolimerizará con el poliéster o el éster vinílico, 0-10 % en peso de un aditivo de bajo perfil y/o de un aditivo de baja contracción, 0-55 % en peso de un material de carga y 20-50 % en peso de un material de refuerzo fibroso (en relación con la composición de resina total).

Preferiblemente, la composición de resina curable térmicamente comprende (a) un poliéster insaturado o un éster vinílico, (b) un monómero que se copolimerizará con el copoliéster insaturado y/o con el éster vinílico y (c) un material de refuerzo fibroso, y (d) un aditivo de bajo perfil y/o un aditivo de baja contracción. Más preferiblemente, la composición de resina curable térmicamente comprende (a) 5-35 % en peso de un poliéster insaturado y/o de un éster vinílico, (b) 25-75 % en peso de un monómero que se copolimerizará con el poliéster o el éster vinílico, (c) 20-50 % en peso de un material de refuerzo fibroso y (d) 0,1-10 % en peso de un aditivo de bajo perfil y/o un aditivo de baja contracción.

En una forma de realización del invento, la formulación de resina curable térmicamente consiste en unas simples formulaciones estructurales (que no comprenden los aditivos de bajo perfil y de baja contracción, pero que comprenden unos refuerzos fibrosos). En otra forma de realización, más preferida, del invento, la composición de resina curable térmicamente es una formulación de bajo perfil (LP) o una formulación de baja contracción (LS). Las

formulaciones (LP) comprenden un aditivo de bajo perfil y las formulaciones de baja contracción (LS) comprenden un aditivo de baja contracción. Los aditivos de bajo perfil (LP) y de baja contracción (LS) son conocidos por una persona con experiencia ordinaria en la técnica. Los aditivos LP mejoran la lisura superficial o "el perfil" de las partes o piezas de SMC/BMC y reducen la contracción durante el curado de las partes o piezas de SMC/BMC. Los aditivos LS reducen la contracción durante el curado de las partes o piezas de SMC/BMC, pero en una extensión menor que los aditivos LP.

En todavía otra forma de realización, preferida, del invento, la formulación de resina curable térmicamente es una formulación de SMC de la clase A. Como se entiende en el presente contexto, el término "controlado en cuanto a la contracción" refleja que la contracción de la composición de resina, al curarse en unas condiciones normales tanto de compresión como de moldeo por inyección, generalmente a unas temperaturas de 130 a 170 °C y a unas presiones de 5 a 10 MPa, está en el intervalo de +1 % a -0,1 %. Dentro de dicho intervalo amplísimo, se pueden distinguir unos sub-intervalos más estrechos. La persona experta en el sector define usualmente dichos intervalos y sub-intervalos como

- (i) de baja contracción (a lo que también se hace referencia como LS; éste es el intervalo de contracción más alto, que varía desde una contracción de alrededor de + 1 % a una de + 0,2 % después del curado);
- (ii) de bajo perfil (a lo que también se hace referencia como LP; éste es el intervalo de contracción desde una contracción de alrededor de + 0,2 % a una de - 0,05 % después del curado);
- (iii) de la clase A (éste es el intervalo de contracción más estrecho, que varía desde una contracción de alrededor de - 0,05 % a una de - 0,1 % después del curado).

Ha de hacerse observar, que unos valores negativos de la contracción corresponden a una (ligera) expansión. Existe una enorme cantidad de bibliografía que se refiere a la contracción de las resinas de poliésteres insaturados, el uso de LPAs para el control de la contracción y a los mecanismos de contracción. Por ejemplo se puede hacer referencia a la siguiente bibliografía

- Atkins, K.E., en Paul D.R. y Newman S., coordinadores de edición, Polymer blends, [Mezclas de polímeros] Vol.2, New York, Academic Press (1978), página 391;
- Han, C.D. y colaboradores, en J. Appl. Polym. Sci., 28 (1983), página 743;
- Meyer, R.W., Handbook of pultrusion technology [Manual de la tecnología de pultrusión], New York, Chapman y Hall (1988), página 62.

La resina de poliéster insaturado o la resina éster vinílico que se usa en el contexto del presente invento puede ser una cualquiera de tales resinas, como es conocido por una persona experta. Ejemplos de la misma se pueden encontrar en un artículo de recopilación de M. Malik y colaboradores en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40 (2&3), páginas 139-165 (2000). Los autores describen una clasificación de dichas resinas – tomando como base su estructura - en cinco grupos:

- (1) Resinas orto; éstas se basan en el anhídrido ftálico, el anhídrido maleico o el ácido fumárico y en unos glicoles, tales como 1,2-propilen glicol, etilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, 1,3-propilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, neopentil glicol o bisfenol-A hidrogenado. Corrientemente, los que se derivan del 1,2-propilen glicol se usan en combinación con un diluyente reactivo tal como estireno.
- (2) Resinas iso; éstas se preparan a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico, y de glicoles. Estas resinas pueden contener unas proporciones de un diluyente reactivo más altas que las resinas orto.
- (3) Fumaratos de bisfenol A: éstas se basan en un bisfenol A etoxilado y ácido fumárico.
- (4) Cloréndicas: son unas resinas preparadas a partir de anhídridos o fenoles que contienen cloro/bromo en la preparación de las resinas UP.
- (5) Resinas de ésteres vinílicos: estas son unas resinas, que en su mayor parte se usan a causa de su resistencia a la hidrólisis y sus excelentes propiedades mecánicas, así como por su baja emisión de estireno; que tienen sitios insaturados solamente en la posición terminal, introducidos por reacción de resinas epoxídicas (p.ej. el éter diglicidílico de bisfenol A, epóxidos de tipo de novolaca y fenol, o epóxidos basados en el tetrabromo bisfenol A) con un ácido (met)acrílico. En lugar del ácido (met)acrílico se puede usar también una (met)acrilamida.

Junto con estas clases de resinas, se pueden distinguir también las denominadas resinas maleicas puras y las denominadas resinas de dicitlopentadieno (DCPD). Las resinas maleicas puras (tales como las Palapreg P 18-21, Palapreg 0423-02 y Palapreg P18-03 de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza) se pueden usar muy apropiadamente en el contexto del presente invento. Lo mismo es válido para todas las resinas UP estructurales y las resinas VE con unas temperaturas de transición vítrea de las resinas curadas situadas por encima de 100 °C. Como se usa en el presente contexto, el término "resinas maleicas puras" significa que el diácido que se usa para preparar el poliéster insaturado es ácido maleico, anhídrido maleico y/o ácido fumárico. Como se usa en el presente contexto, una resina de éster vinílico es una resina con funcionalidad de (met)acrilato. Junto a las resinas de ésteres

vinílicos, que se describen en la cita de Malik y colaboradores, también se puede distinguir la clase de las resinas de ésteres vinílicos uretanos, a las que se hace referencia también como resinas de uretano metacrilatos).

El monómero que se copolimerizará con las composiciones de resinas de poliésteres insaturados o de ésteres vinílicos de acuerdo con el invento tiene generalmente la función de un agente reticulante y/o de un diluyente.

5 Ejemplos de apropiados monómeros son, por ejemplo, un monómero alquenal aromático, tal como por ejemplo el estireno y el divinilbenceno, pero se pueden usar todos los otros monómeros reactivos destinados a su uso en el sector de las resinas termoestables, que se conocen por una persona experta. Unos monómeros preferidos son estireno, alfa-metil-estireno, cloro-estireno, vinil tolueno, divinil benceno, metacrilato de metilo, terc-butil estireno, acrilato de terc.-butilo, dimetacrilato de butanodiol y mezclas de los mismos.

10 Preferiblemente, la resina curable en la composición de resina es un poliéster insaturado y más preferiblemente una resina maleica pura.

Unos aditivos de bajo perfil (LPAs) y unos aditivos de baja contracción (LSAs) son bien conocidos por una persona experta en el sector de las resinas termoestables. Ejemplos de apropiados LPAs y LSAs son unos poli(acetatos de vinilo), unos poli(metacrilatos de metilo) y unos copolímeros con otros acrilatos, unos copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, unos poliuretanos, unos copolímeros de estireno y butadieno y otros elastómeros, un poliestireno y algunos copolímeros, unas policaprolactonas, un acetato butirato de celulosa y una variedad de poliésteres saturados y mezclas preparadas de poliésteres saturados con un poli(cloruro de vinilo). Ejemplos de apropiados aditivos incluyen el Palapreg H892-02 (una resina de poliéster saturado, LPA, de DSM), el Palapreg H814-01 (una resina de poliestireno, LSA, de DSM), el Palapreg H1080-01 (un poli(acetato de vinilo), LPA, DSM), el LP40A (un poli(acetato de vinilo) LPA,) y el LP 138-46 (un poliuretano, LPA, de Ashland). Sin embargo, en las formulaciones SMC de la clase A de acuerdo con el invento se usan preferiblemente unos LPAs que han sido modificados uniendo químicamente con ellos a un diisocianato de uretdiona. Dichos LPAs, preparados a partir de unos LPAs normales con unos grupos que son reactivos con el diisocianato de uretdiona (por ejemplo, el Palapreg H 892-02 y el Palapreg H 2681-01 de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza), se citan como referencia en el presente caso como LPAs funcionalizados con un diisocianato de uretdiona.

Ejemplos de apropiados materiales de refuerzo fibrosos incluyen fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de celulosa y fibras orgánicas sintéticas tales como las de polietileno, policarbonatos, poliamidas y mezclas de ellos. Se prefiere particularmente que el material de refuerzo fibroso en las composiciones de resinas de acuerdo con el presente invento se componga de fibras de vidrio.

30 Unos ejemplos de materiales de carga apropiados son el trihidrato de alúmina, un polvo de alúmina, un aluminosilicato, el sulfato de bario, el carbonato de calcio, el sulfato de calcio, una arcilla, una dolomita, unas esferas de vidrio huecas, un polvo fino de piedra caliza, una mica, un polvo de cuarzo, una sílice triturada, un talco y sus mezclas.

Unos ejemplos de apropiados agentes espesantes incluyen MgO, Mg(OH)<sub>2</sub> y potencialmente CaO. Unos agentes espesantes preferidos incluyen MgO y Mg(OH)<sub>2</sub>.

Unos ejemplos de apropiados agentes de desmoldeo incluyen el estearato de zinc, el estearato de calcio y unas mezclas de ambos y unos aditivos para tratamiento procedentes de Byk Chemie tales como ejemplo el Byk P9080 y el Byk P9050.

Unos ejemplos de apropiados agentes humectantes incluyen el Byk W9010 de Byk Chemie.

40 El presente invento se refiere también a unas partes o piezas obtenidas curando una composición de resina curable, como se define en el presente contexto, con una composición peroxídica de acuerdo con el invento. Preferiblemente, el curado se efectúa por moldeo, más preferiblemente el curado se efectúa moldeando por compresión para obtener en particular una parte o pieza de SMC o BMC. Preferiblemente, el curado se efectúa de una manera tal que el SMC o BMC tenga una superficie de la clase A.

45 De acuerdo con una forma de realización del invento, el curado se efectúa térmicamente, de manera preferible a una temperatura de por lo menos 130°C, y de manera más preferible de por lo menos 140°C; la temperatura es preferiblemente a lo sumo de 170°C, más preferiblemente a lo sumo de 160°C. El presente invento se refiere en particular a una parte o pieza de SMC o BMC obtenida curando térmicamente una composición de dos componentes de acuerdo con el invento en un molde para SMC o BMC, preferiblemente el curado térmico se efectúa a una temperatura de a lo sumo 170°C.

Se deberá hacer observar también que la composición peroxídica del invento se puede usar ventajosamente para curar revestimientos obtenidos en moldes. Los revestimientos obtenidos en moldes se usan para reducir el número de defectos superficiales tales como por ejemplo agujeros de alfiler, sopladuras y grietas superficiales sobre la

superficie de la parte o pieza de SMC o BMC. Además de ello ese revestimiento obtenido en molde se puede usar para hacer que la superficie sea conductiva.

El invento se va a demostrar ahora por medio de una serie de ejemplos.

#### Ejemplos y experimentos

##### 5 Sección experimental

Las formulaciones de resinas fueron curadas en un molde a 148 °C (mitad de molde macho)/155 °C (mitad de molde hembra) durante 120 segundos bajo una presión de 100 bares. Después del desmoldeo, las partes o piezas así obtenidas fueron tratadas posteriormente por vía térmica en un horno durante 30 min a 190°C para simular el proceso de pintura cataforética. Después de haber enfriado a la temperatura ambiente, la calidad superficial de las partes o piezas obtenidas de esta manera se determinó por medio de una inspección visual. En esta inspección visual, la superficie fue inspeccionada en cuanto a la ondulación larga (LTW), la ondulación corta (STW), la homogeneidad de la superficie, el brillo de la superficie, para ver si las fibras de refuerzo mostraron alguna impresión a su través y la cantidad de defectos superficiales. Las propiedades mecánicas fueron determinadas de acuerdo con la norma ISO 178 empleando un equipo de ensayo Frank 81105.

15 La contracción se determinó como contracción lineal usando una unidad medidora de precisión Electronic Scale de la entidad Time Electronic.

Los VOC se determinaron de acuerdo con la norma VDA 278 usando un Gerstel TDS incl. Un aparato automuestreador Autosampler, un "Kaltaufgabesystem [sistema de carga en frío]" Gerstel KAS 4, y un GC Hewlett-Packard 6890 equipado con un detector selectivo de masas "MS" Hewlett-Packard 5973.

20 El olor se determinó de acuerdo con la norma VDA 270.

#### Ejemplos 1-3 y Ejemplos comparativos A-H

Las formulaciones se prepararon basándose en 57 partes de un poliéster insaturado (Palapreg P18-03 of DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza, con 65 % de la resina en estireno), 33 partes de un poliéster saturado (H2681 de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza, con 70% de la resina en estireno), 10 partes de una solución de poli- (acetato de vinilo) (40% en estireno), 3 partes de estireno que contiene algún agente inhibidor (con el fin de sintonizar el tiempo de gelificación en la ventana de funcionamiento), 1 parte de un peróxido (del tipo mostrado en la tabla), 210 partes de carbonato de calcio (material de carga; de Millicarb, Omya, Reino Unido), 4 partes de estearato de calcio (agente de desmoldeo), 3,2 partes de agentes reductores de la viscosidad (2,2 partes de Byk W9010 de BYK y 1 parte de VR3 de DOW), 2,5 partes de un flemador (véase la tabla), 2,2 partes de óxido de magnesio y 97 partes de refuerzos de vidrio con una longitud de 26 mm (P204 de Vetrotex, Francia).

Después de haber moldeado y posteriormente curado, se determinaron las propiedades de las piezas. En la tabla se usan las siguientes abreviaturas:

B = t-butil peroxi carbonato de isopropilo (BIC) (al 70 % en Pluriol P 900)

T= Trigonox 117 (t-butil peroxi carbonato de 2-etil-hexilo).

35 Los Ejemplos y Experimentos comparativos, en los que ha evaluado una amplia gama de flemadores, demuestran con claridad que una buena calidad superficial combinada con bajas emisiones, bajo olor y buenas propiedades mecánicas solamente se pueden obtener con la combinación de acuerdo con el invento.

Tabla 1

| Ejemplos / Experimentos Comparativos  | 1                              | 2                              | 3                                | A                     | B                                                      | C                               | D              | E                                                         | F                  | G                              | H       |
|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|---------|
| Peróxido                              | B                              | B                              | B                                | B                     | B                                                      | B                               | B              | B                                                         | B                  | B                              | T       |
| Flemador                              | Pluriol P900 (PPG-900 of BASF) | Pluriol E400 (PEG-400 of BASF) | Pluriol E1000 (PEG-1000 of BASF) | Fosfato de tricresilo | Nipol 1312 (caucho de nitrilo liquid de Zeon Chemical) | Poliéster adípico (H892 de DSM) | 1-dodecanol    | Aceite de soja epoxidado (Lankroflex E2307 de Akcros, RU) | Aceite de parafina | Fumarato de dietilo (de Merck) | Ninguno |
| LTW*                                  | 2                              | 2                              | 2                                | 2                     | 4                                                      | 2                               | 2              | 2                                                         | 3,5                | 2                              | 2       |
| STW*                                  | 2                              | 2,5                            | 2                                | 2                     | 3                                                      | 4                               | 3,5            | 3,5                                                       | 3                  | 4,5                            | 4       |
| Homogeneidad*                         | 2                              | 2                              | 2,5                              | 2                     | 2                                                      | 4                               | 2              | 2                                                         | 5                  | 3                              | 2       |
| Brillo*                               | 2,5                            | 2,5                            | 2,5                              | 2,5                   | 2,5                                                    | 2,5                             | 2,5            | 1,5                                                       | 4                  | 2,5                            | 2,5     |
| Impresión a través de las fibras*     | 2,5                            | 2,5                            | 2,5                              | 3                     | 3,5                                                    | 4,5                             | 3,5            | 4                                                         | 5                  | 6                              | 4       |
| Defectos*                             | 1                              | 1                              | 1                                | 3                     | 2                                                      | 5                               | 3              | 4                                                         | 4                  | 3                              | 1       |
| Tipo de defectos                      |                                |                                |                                  |                       |                                                        | Pocas ampollas                  | Pocas ampollas | Ampollas                                                  | Ampollas           | Ampollas                       |         |
| Resistencia a la flexión (MPa)        | 119                            | 134                            | 138                              | 131                   | 124                                                    | 123                             | 125            | 130                                                       | 123                | 139                            | 125     |
| Deformación externa de las fibras (%) | 2,01                           | 2,08                           | 2,06                             | 2,07                  | 2,1                                                    | 1,99                            | 2              | 1,97                                                      | 1,94               | 2,06                           | 1,97    |
| Módulo E de flexión (GPa)             | 9,8                            | 10,5                           | 10,5                             | 10,5                  | 9,4                                                    | 10,2                            | 10,1           | 10,2                                                      | 10,2               | 11                             | 10,3    |
| VOC                                   | 146                            | 154                            | 129                              | 203                   | 129                                                    | 101                             | 1226           | 152                                                       | 156                | 124                            | 283     |
| Olor                                  | 3,75                           | 4                              | 4,25                             | 4,25                  | 6                                                      | 4,75                            | 4,5            | 4,25                                                      | 3,75               | 4,75                           | 5       |
| Contracción                           | -0,1107                        | -0,1164                        | -0,0933                          | -0,0813               | -0,091                                                 | -0,097                          | -0,1104        | -0,1022                                                   | -0,0873            | -0,0821                        | -0,1007 |

\* : 1 = bueno/a, 6 = malo/a

#### Ejemplo 4 y Experimentos comparativos I-L

5 Por motivos de seguridad se prefiere preparar el t-butil peroxi carbonato de isopropilo BIC en el seno de un flemador puesto que el BIC puro es un peróxido muy explosivo. En estos experimentos, se evaluaron unas combinaciones de BIC y un flemador, en las que el BIC se preparó en el seno del flemador.

10 Se prepararon unas formulaciones basadas en 57 partes de un poliéster insaturado (P18-03, 65 % de la resina en estireno), 33 partes de un poliéster saturado (H2681, 70 % de la resina en estireno), 10 partes de una solución de poli(acetato de vinilo) (40 % en estireno), 3 partes de estireno que contiene algo de un agente inhibidor, 1 parte de una solución de peróxido (Tabla 2), 210 partes de carbonato de calcio (Millicarb), 4 partes de estearato de calcio, 3,2 partes de agentes de desmoldeo / reductores de la viscosidad (2,2 partes de Byk W9010 y 1 parte de VR3), 2,2 partes de óxido de magnesio y 91 partes de refuerzos de vidrio con una longitud de 26 mm (P204).

Después de haber moldeado y curado, se determinaron las propiedades de las piezas

Tabla 2

|                                             | 4                           | I                                       | J                                    | K                              | L                         |
|---------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Peróxido                                    | 70 % de BIC en Pluriol P900 | 70 % de BIC en aceite de soja epoxidado | 70 % de BIC en fosfato de tricresilo | 70% BIC en fumarato de dietilo | 70 % de T en Pluriol P900 |
| LTW                                         | 2,5                         | 2,5                                     | 2,5                                  | 2,5                            | 2,5                       |
| STW                                         | 4                           | 5                                       | 4                                    | 4,5                            | 4                         |
| Homogeneidad                                | 3,5                         | 3,5                                     | 3                                    | 4,5                            | 3,5                       |
| Brillo                                      | 3,5                         | 3,5                                     | 3,5                                  | 3,5                            | 3,5                       |
| Impresión a través de las fibras            | 2,5                         | 2,5                                     | 2,5                                  | 2,5                            | 2,5                       |
| Defectos                                    | 1                           | 1                                       | 2                                    | 1                              | 1                         |
| Resistencia a la flexión (MPa)              | 130                         | 128                                     | 130                                  | 135                            | 128                       |
| Deformación externa de las fibras (%)       | 2,08                        | 2,03                                    | 2,04                                 | 2,05                           | 2                         |
| Módulo E de flexión (GPa)                   | 10,6                        | 10,6                                    | 10,8                                 | 11                             | 10,5                      |
| Resistencia al impacto (kJ/m <sup>2</sup> ) | 94                          | 95                                      | 91                                   | 102                            | 94                        |
| VOC                                         | 123                         | 152                                     | 135                                  | 205                            | 269                       |
| Olor                                        | 4                           | 3,8                                     | 4,7                                  | 3,5                            | 4,7                       |
| Contracción                                 | -0,060                      | -0,066                                  | -0,061                               | -0,072                         | -0,075                    |

Los resultados expuestos en esta tabla demuestran que el mejor rendimiento global solamente se puede obtener con la combinación de un peróxido y un flemador de acuerdo con el invento. Comparando el Ejemplo 4 con el Experimento comparativo L se muestra con claridad la mejoría, especialmente en cuanto a emisiones y olor del BIC en Pluriol P900 comparado con el T en Pluriol P900. Se muestra también que el uso del BIC en Pluriol P900 comparado con el uso del BIC en otros flemadores (Ejemplo 4 comparado con los Experimentos comparativos I-K) y se muestra asimismo que el uso de BIC en Pluriol P900 da como resultado una mejoría en la emisión de VOC pero también una mejor calidad superficial. Además, debería hacerse observar que el fosfato de tricresilo es perjudicial para el entorno y por lo tanto se prefiere no usarlo.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de peróxido que comprende un peróxido orgánico, caracterizada por que el peróxido es un monoperoxi carbonato orgánico R-O-CO-O-O-butilo terciario, en donde R es un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y la composición de peróxido comprende además un polialquilen poliol.
- 5 2. Composición de peróxido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que R es un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, preferiblemente un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y más preferiblemente un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.
- 10 3. Composición de peróxido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizada por que el peróxido se selecciona entre la lista que se compone de (butil terciario) peroxi carbonato de metilo, (butil terciario) peroxi carbonato de etilo, (butil terciario) peroxi carbonato de propilo, (butil terciario) peroxi carbonato de isopropilo, (butil terciario) peroxi carbonato de butilo, (butil terciario) peroxi carbonato de isobutilo, (butil terciario) peroxi carbonato de butilo terciario, (butil terciario) peroxi carbonato de ciclopentilo y mezclas de los mismos.
4. Composición de peróxido de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizada por que el peso molecular del polialquilen poliol es de desde 300 hasta e inclusive 5.000 g/mol en donde "peso molecular" significa un peso molecular medio numérico como se determina por cromatografía de penetrabilidad en gel.
- 15 5. Composición de peróxido de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizada por que el polialquilen poliol es un polialquilen glicol.
6. Composición de peróxido de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizada por que el polialquilen poliol es un poli(1,2-propilen glicol).
- 20 7. Composición de peróxido de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizada por que el polialquilen poliol es un poli(1,2-propilen glicol) que tiene un peso molecular de 400 a 2.000 g/mol en donde "peso molecular" significa un peso molecular medio numérico como se determina por cromatografía de penetrabilidad en gel.
- 25 8. Procedimiento para curar por radicales una composición de resina de poliéster insaturado o éster vinílico, caracterizado por que el procedimiento comprende (i) combinar una composición de resina de poliéster insaturado o éster vinílico con la composición de peróxido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 y luego (ii) curar por radicales la composición de resina.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que el curado se efectúa moldeando a una temperatura aumentada.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que el moldeo es un moldeo por compresión.
11. Composición de dos componentes que comprende por lo menos un primer componente que es una composición de resina curable que comprende un poliéster insaturado y/o un éster vinílico y por lo menos un segundo componente que comprende la composición de peróxido de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
- 35 12. Composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que la composición de resina curable es una composición de resina curable térmicamente que comprende (a) 5-35 % en peso de un poliéster insaturado y/o un éster vinílico, (b) 25-75 % en peso de un monómero que se copolimerizará con el poliéster o con el éster vinílico, (c) 20-50 % en peso de un material de refuerzo fibroso y (d) 0,1-10 % en peso de un aditivo de bajo perfil y/o de un aditivo de baja contracción.
- 40 13. Una parte o pieza curada obtenida curando una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-12 u obtenida por el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-10.
14. Una parte o pieza curada de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada por que el curado se efectúa mediante moldeo por compresión.