

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 499**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/52** (2006.01)

**C08G 63/676** (2006.01)

**C09D 167/06** (2006.01)

**C08L 67/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2013 PCT/EP2013/062776**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13190000**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2013 E 13734355 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2864390**

54 Título: **Materiales de alta tenacidad a base de poliésteres insaturados**

30 Prioridad:

**21.06.2012 DE 102012210483**  
**15.10.2012 DE 102012109803**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.04.2019**

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V. (100.0%)**  
**Hansastraße 27c**  
**80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**LORENZ, REINHARD;**  
**BAUER, MONIKA y**  
**STEFFEN, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 710 499 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

Materiales de alta tenacidad a base de poliésteres insaturados.

- 5 La presente invención se refiere a resinas de poliéster insaturado con una alta tenacidad a la fractura, que comprenden un segmento de diol blando y un segmento de diol duro.

10 Las resinas de poliéster insaturado se utilizan en gran medida en el sector técnico de forma reforzada con fibra. Los sectores de aplicación típicos son la construcción de embarcaciones, la construcción de tanques, de recipientes, de tuberías y de depuradoras de agua, revestimiento (saneamiento de canalizaciones), la producción de placas y piezas prensadas utilizando el procedimiento SMC o piezas moldeadas por inyección utilizando el procedimiento BMC. Con los procedimientos SMC y BMC se proporcionan componentes para la industria eléctrica (por ejemplo, portadores de luminarias de campo largo, cajas de distribución, conmutadores), para la industria de la construcción (por ejemplo, guías de ventanas de sótanos, elementos tubulares y otros componentes) o para la construcción de vehículos (por ejemplo, piezas de carrocería para turismos y camiones, reflectores de faros), componentes para el equipamiento interior de vagones ferroviarios). Hasta cierto punto, las resinas de poliéster insaturado también se utilizan para la fabricación de palas de rotor de aerogeneradores. En esta aplicación, compiten con las resinas epoxi, que presentan una tenacidad a la fractura significativamente más elevada, lo que posibilita una construcción más "fina" y de masa más reducida, dado que deben diseñarse con menos rigidez y pueden tolerar deformaciones más grandes, lo que posibilita palas del rotor más largas (por ejemplo, para aplicaciones en alta mar).

25 Las aplicaciones sin refuerzo de resinas de poliéster insaturado se encuentran, por ejemplo, en mármol aglomerado para artículos sanitarios o muebles, en laminados de papel para el revestimiento de muebles, en hormigón polimérico, en botones para camisas y otras prendas de vestir, en masas de emplaste y de reparación. Además, se pueden mencionar las diversas aplicaciones de recubrimiento, que se utilizan, entre otras, con las denominaciones *gelcoat*, *topcoat*, *inmouldcoat*, barniz o revestimiento de protección contra la corrosión y que sirven de distintas formas para el acabado de la superficie y la protección de la superficie.

30 Una primera caracterización de la tenacidad a la fractura es posible desde una perspectiva mecánica de fractura mediante el denominado valor  $k_{1C}$  (también denominado factor de intensidad de tensión en el modo de deformación I). En resinas UP convencionales comerciales, los valores  $k_{1C}$  se miden entre 0,35 y aproximadamente 0,5, con resinas epoxi para las mencionadas aplicaciones de aerogeneradores, son habituales valores de aproximadamente 0,8. Como alternativa a los poliésteres insaturados y las resinas epoxi se utilizan también en aerogeneradores las clases de combinación de resinas de viniléster y vinilesteruretano resinas (resinas VE o VEU), que muestran valores  $k_{1C}$  entre aproximadamente 0,5 y 0,8.

40 El documento DE 699 24 863 T2 divulga resinas flexibles de poliéster insaturado que se pueden utilizar a temperaturas inferiores a 0 °C y se caracterizan por una resistencia a la intemperie muy alta. Estas resinas tienen pesos moleculares de entre 20.000 y 100.000 y se producen utilizando compuestos de (poli)glicol con pesos moleculares de entre 300 y 12.000 y con una funcionalidad hidroxilo total de 2-4 por molécula. Se prefiere una relación del 60-80 por ciento en moles de dioles con respecto a 20-40 por ciento en moles de trioles.

45 En la publicación de S. B. Pandit y V. M. Nadkarni "Toughening of unsaturated Polyesters by Reactive Liquid Polymers. 1. Synthesis and Characterization of the Modifiers", en Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 3089-3099 y "Toughening of unsaturated Polyesters by Reactive Liquid Polymers. 2. Processibility and mechanical Properties", in Ind. Eng. Chem. Res 1994, 33, 2778-2788, los mismos autores compararon entre sí modificadores de la tenacidad a base de un poliéster insaturado constituido por 1 mol de MSA y 2 moles de PPG o PEG.

50 El documento DE 44 06 646 A1 describe productos constituidos por óxidos de polipropileno trifuncionales, que se hacen reaccionar de forma terminal con MSA para formar los denominados semiésteres sin realizar ninguna policondensación adicional. Estos productos se utilizan en las resinas de viniléster y vinilesteruretano como los denominados aditivos espesantes para el espesamiento a base de MgO, proporcionando los grupos COOH necesarios para el espesamiento que no presentan VE ni VU.

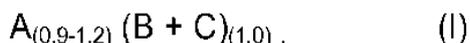
55 En el resumen de CAPLUS 1980: 199205 a un artículo de Mikhailolova, Z.V. et al. en Polimery (Varsovia, Polonia) (1979), 24(11-12), 407-409, se indica que la incorporación de polipropilenglicol en las cadenas de poliésteres insaturados constituidas por bisfenol A propoxilado y anhídrido maleico produce una mejora de la elasticidad del producto reticulado con estireno que puede obtenerse a partir del mismo, aunque la resistencia química del producto reticulado con estireno disminuye al aumentar el peso molecular más allá del intervalo de peso molecular del polipropilenglicol utilizado (500 a 4000). Si se ha utilizado 1,2- o 1,3-polipropilenglicol o una mezcla de ambos, no se puede deducir a partir del resumen.

65 El documento GB 722 265 divulga un éster de ácido carboxílico insaturado que se puede obtener a partir de la reacción de ácido maleico o fumárico con una mezcla de dioles. Este último está constituido por del 50 al 90% en moles de un bisfenol A dialcoxilado y del 10 al 50% en moles de por lo menos otro diol.

Las resinas de poliéster insaturado, después de la reticulación con un diluyente reactivo, presentan una amplia distribución de la masa molar y la longitud de las cadenas de la red (lo que significa que el arco de red se encuentra entre dos puntos de reticulación). Esto se evidencia a partir de la naturaleza estadística de los poliésteres insaturados utilizados, que generalmente presentan dos ácidos dicarboxílicos, un ácido dicarboxílico reticulable (generalmente ésteres de ácido maleico y fumárico) y un ácido dicarboxílico no reticulable (por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido adípico). Además, la longitud del arco de red de la cadena formada por vía radicalaria (en el producto reticulado) es muy corta, dado que solo se encuentran de dos a tres unidades de diluyente reactivo (generalmente estireno) entre dos unidades de éster maleico o fumárico. En general, con los poliésteres insaturados se obtienen redes muy heterogéneas, en las que están presentes secciones reticuladas de malla estrecha, además de un número significativamente inferior de secciones de malla estrecha. La temperatura de transición vítrea de las resinas de poliéster insaturado reticuladas se controla esencialmente mediante la relación de ácido dicarboxílico reticulable con respecto al no reticulable; este concepto es dominante en la química de los poliésteres insaturados. Además, es habitual mezclar poliésteres insaturados con una densidad de reticulación elevada con aquellos con una densidad de reticulación reducida para cubrir un intervalo mayor en la resistencia a la deformación térmica y la temperatura de transición vítrea. A este respecto, en general, se aplica la correlación de que cuanto mayor sea la temperatura de transición vítrea, menor será la tenacidad del material. Se entiende que en este concepto convencional de tecnología de resina UP, siempre se forman regiones con una alta densidad de reticulación que limitan significativamente la tenacidad de los materiales basados en resina UP.

Con la invención se sugiere evitar este inconveniente. Esto se logra, de forma sorprendente, mediante un enfoque básicamente nuevo, en el que la arquitectura química del poliéster insaturado se modifica de tal forma que se logra una separación lo más uniforme posible de los puntos de reticulación entre sí. A este respecto, la temperatura de transición vítrea se puede ajustar de una forma nueva para las resinas UP, a saber, mediante la combinación de dos dioles, preferentemente aproximadamente de la misma longitud de cadena, que difieren significativamente en su rigidez de la cadena y, por lo tanto, en su contribución a la temperatura de transición vítrea. Para ello se propone, por ejemplo, la clase de material de los bisfenoles dietoxilados o dipropoxilados (denominada en adelante segmento de diol duro), y la clase de material de óxidos de propileno o polipropilenglicoles y coglicoles de óxido de etileno-óxido de propileno (denominada en adelante segmento de diol blando). Mediante la proporción de mezcla del segmento de diol blando con respecto al duro puede ajustarse la temperatura de transición vítrea y la tenacidad de la red dentro de límites amplios.

Según la invención, las resinas de poliéster insaturado según la reivindicación 1 se proporcionan a partir de, o con, los materiales de partida definidos a continuación en la fórmula (I):



en la que las relaciones molares del material de partida A con respecto a la suma de los materiales de partida B y C se indican entre paréntesis.

El material de partida A de esta fórmula es un ácido dicarboxílico insaturado que se puede seleccionar de entre uno o más ácidos carboxílicos y/o sus anhídridos. El experto en la materia de la síntesis de resinas de poliéster insaturado conoce los materiales de partida adecuados para ello. Se prefieren ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico y similares, así como los anhídridos correspondientes.

El material de partida B se denomina segmento de diol duro. Posee (por lo menos) dos grupos hidroxilo y una estructura molecular con una longitud de cadena continua de 5 a 30, preferentemente de 5 a 25 y de forma más preferida de 10 a 25 átomos entre los dos grupos hidroxilo (o entre dos cualquiera de los grupos hidroxilo si están presentes más de dos grupos hidroxilo), calculándose estos átomos de la forma siguiente: los grupos hidroxilo terminales no se cuentan; no obstante, en la cadena se incluye todos los miembros de la cadena que se encuentran entre estos grupos hidroxilo, es decir no solo los átomos de carbono, sino también los átomos de N, O y S, si están presentes. Los sustituyentes o los átomos de las agrupaciones de ramificación no cuentan. Si hay presencia de estructuras de anillo en la cadena, solo cuentan aquellos átomos de la estructura de anillo que contribuyen a la extensión de la cadena. En este caso, se elige la distancia más corta entre los grupos OH para el cálculo de la longitud de la cadena. Por ejemplo, en el caso de un resto p-fenileno, esta es de 4 átomos de carbono, para un resto m-fenileno de 3 átomos de carbono y para un resto o-fenileno de 2 átomos de carbono. Cuando se utiliza una mezcla de dos o más sustancias como segmento de diol duro, las condiciones anteriores se refieren a la mezcla. Esto significa que no todas las sustancias como tales deben obedecer estas condiciones, incluso cuando esto sea ventajoso, siempre que la longitud de la cadena en promedio, con respecto a las proporciones molares de las sustancias respectivas en el material de partida B, se encuentre dentro del intervalo anterior. A este respecto, por supuesto, es beneficioso que las longitudes de la cadena de una mezcla de este tipo no difieran entre sí, o solo lo hagan ligeramente, por ejemplo en un intervalo  $\leq 20\%$ .

El segmento B de diol duro posee un contenido de por lo menos el 40%, preferentemente por lo menos el 50% y

de forma particularmente preferida por lo menos el 70% de los átomos pertenecientes a una agrupación de cadena rígida, con respecto a la suma de los átomos C, N, O y S de la molécula (es decir, no solo con respecto a los átomos de la cadena), con la excepción de los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo terminales. En la literatura se denominan agrupaciones de cadena rígida a aquellas agrupaciones en las que las unidades monoméricas están unidas de tal forma que toda la agrupación es rígida en el sentido de que tiene aproximadamente o esencialmente una estructura de varilla (lineal). Esto se logra uniendo los átomos que pertenecen al esqueleto de la molécula en esta región entre sí de forma que se evite la rotación de dos átomos adyacentes por razones químicas (por ejemplo, en caso de un átomo de carbono con tres asociados de enlace) o por razones estéricas, o que la simetría de la agrupación sea tal que la rotación o las rotaciones alrededor de un enlace sencillo no produzcan un cambio en la dirección del eje de la agrupación, tal como por ejemplo es el caso de estructuras de anillo planas incrustadas en el esqueleto, cuyo eje central se encuentra en el eje de la estructura de varilla correspondiente y permanece en dicho eje incluso en el caso de una rotación alrededor de, por ejemplo, enlaces sencillos con respecto a átomos de carbono adyacentes. Una buena ilustración del concepto de rigidez de cadena se encuentra en M. Ballauf en *Angewandte Chemie* 101 (3), 362-410 (1989). Cabe señalar, a este respecto, que este concepto es aplicable no solo a moléculas completas, sino también a partes de las mismas, así como a agrupaciones/grupos individuales que contribuyen a la rigidez de la molécula en el sitio de su incorporación por los motivos expuestos anteriormente. Como grupos de cadena rígida para el segmento de diol duro que se pueden utilizar según la invención son adecuados, teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, en particular anillos aromáticos, alifáticos y heterocíclicos, incluidos compuestos mono-, bi-, tri- y policíclicos, grupos amida, biuret, triazina, urea, tiourea, uretano y tiouretano, compuestos aromáticos C<sub>6</sub> para-, orto- y meta-disustituídos, grupos naftilo y compuestos heteroaromáticos. Este listado no está necesariamente completo, el experto en la técnica conoce otras agrupaciones de cadena rígida.

Se prefieren como segmento B de diol duro cuerpos de bisfenol A dialcoxilados, dipropoxilados o dietoxilados; pero alternativamente pueden utilizarse también, por ejemplo, otros cuerpos de bisfenol alcoxilados tales como bisfenol F o bisfenol-trimetilciclohexano. Mediante bisfenol A bis-1,2-propoxilado se puede mostrar el cálculo de la longitud de la cadena y la rigidez de la cadena: dado que los grupos hidroxilo terminales no se cuentan, la cadena comprende dos grupos propoxi con, en cada caso, dos átomos de C en la cadena y, en cada caso, un átomo de oxígeno, así como respectivamente cuatro átomos de C de los grupos fenileno y el átomo C2 del grupo propano sustituido con 2,2 central, proporcionando una longitud de cadena de 15 átomos de carbono u oxígeno. La molécula posee dos grupos de fenileno de cadena rígida, conformacionalmente menos móviles y, por lo tanto, 12 átomos que son atribuibles a una estructura de cadena rígida. Con un total de 23 átomos de carbono y oxígeno en la molécula, el 52% de los átomos contribuye a la rigidez de la cadena. Cabe señalar que los átomos de H se ignoran debido a su reducida masa en esta consideración.

Por supuesto, además de los elementos de cadena rígida que contienen nitrógeno mencionados anteriormente, las moléculas pueden contener otras agrupaciones, por ejemplo que contienen oxígeno y azufre, y concretamente, en particular, también en la cadena misma. Además de los grupos éter, tal como presentan los compuestos alcoxilados, pueden ser, por ejemplo, grupos éster.

En el ejemplo del ácido tereftálico esterificado con glicol se muestra dónde se encuentran los límites de la invención: la molécula posee 12 miembros de cadena y una proporción de 6 átomos de carbono de cadena rígida en 16 átomos de C y O y no está abarcado por la invención. Si, en cambio, se utiliza ácido perinaftalenodicarboxílico esterificado con glicol, la cadena posee 11 miembros de cadena y una proporción de 12 átomos de carbono de cadena rígida en 22 átomos de carbono y oxígeno y, por consiguiente, se puede utilizar según la invención como componente de diol duro. Dichos ésteres que contienen grupos hidroxilo pueden considerarse prepolímeros del tipo de poliéster (saturados); de forma similar, se pueden utilizar prepolímeros de tipo poliamida o poliurea. También son posibles mezclas. Preferentemente, el segmento de diol duro no porta más de dos grupos hidroxilo.

El material de partida C se denomina segmento de diol blando. A diferencia del segmento de diol duro B, este es un material con una estructura molecular flexible. Al igual que el segmento B del diol duro, posee (por lo menos) dos grupos hidroxilo y una estructura molecular con una longitud de cadena continua de 10 a 25 átomos entre los dos grupos hidroxilo (o entre, en cada caso, dos de los grupos hidroxilo si hay presencia de más de dos grupos hidroxilo), teniendo validez para ello las mismas reglas de cálculo que se han presentado anteriormente para el segmento de diol duro. Preferentemente, el segmento de diol blando C contiene solo dos grupos hidroxilo. Cuando se utiliza una mezcla de dos o más sustancias como segmento de diol blando, al igual que con el segmento de diol duro, deben aplicarse las condiciones anteriores a la mezcla. Esto significa que no todas las sustancias deben obedecer estas condiciones como tales, aunque esto es ventajoso, siempre que la longitud de la cadena se encuentre, en promedio, con respecto a las proporciones molares de las sustancias respectivas en el material de partida C, en el intervalo anterior. Por supuesto, es beneficioso que las longitudes de la cadena en una mezcla de este tipo no difieran entre sí o solo lo hagan ligeramente, por ejemplo en un intervalo  $\leq 20\%$ .

El segmento de diol blando C presenta una alta proporción de cadenas de alquilo, poliéter, poliéster o policarbonato no ramificadas y/o ligeramente ramificadas entre los dos grupos hidroxilo, que son causantes de su blandura. Sin embargo, la proporción de estructuras de cadena rígida, tal como se han definido anteriormente

para el segmento de diol duro, puede ser de como máximo el 25%, preferentemente como máximo el 20%; preferentemente, el segmento de diol blando no contiene ninguna estructura de cadena rígida. El segmento de diol blando puede seleccionarse, por ejemplo, de entre  $\alpha,\omega$ -alcanodiolos, polipropilenglicoles (incluidos preferentemente de tetrámeros a heptámeros con una masa molar entre 250 y 500, preferentemente inferior a 500, por ejemplo de hasta un máximo de aproximadamente 450 g/mol, es decir, con no más de ocho unidades de 1,2-polipropilenglicol, lo que corresponde a una longitud de cadena entre los grupos hidroxilo de 24), polipropileno-poliuretano-coglicoles, politetrahidrofuranos, polímeros de 6-caprolactona, carbonatos de 1,6-hexanodiol, policarbonatos basados en CO<sub>2</sub>, así como otras estructuras con funcionalidad  $\alpha,\omega$ -hidroxilo de cadena blanda con una longitud de cadena de preferentemente 10-24 o 10-25 átomos, pudiendo presentar la cadena cualquier heteroátomo "análogo a C" (seleccionado entre O, S, N), siempre que estos no formen parte de una estructura designada anteriormente como de cadena rígida, tal como grupos amida, biuret, triazina, urea, tiourea, uretano y tiouretano. Sin embargo, los grupos mencionados en último lugar no se excluyen, siempre que no constituyan, dado el caso, con otras estructuras, una proporción superior al 25%, preferentemente al 20%, tal como se ha definido anteriormente.

La suma (cantidad en moles) de B + C es 1; la relación molar B:C se encuentra generalmente entre 5:95 y 95:5, preferentemente entre 10:90 y 90:10, de forma más preferida entre 30:70 y 70:30, y de forma muy preferida entre 67:33 y 45:55. En el caso en el que A = 1, el número de grupos ácido carboxílico e hidroxilo en el material de partida es generalmente idéntico (es decir, en la medida en que todos los segmentos de diol duro y blando B y C porten en cada caso exactamente dos grupos hidroxilo). Cuando A es distinto de 1, hay un déficit o un exceso de ácido que puede seleccionarse deliberadamente y puede ser deseable para obtener, por ejemplo, grupos terminales reactivos de forma radicalaria con semiésteres de ácido maleico y ácido fumárico.

La longitud de la cadena de diol duro y blando es en el caso más favorable idéntica; sin embargo, también se obtienen buenos resultados si el número de miembros en la cadena continua entre los dos (o en el caso de que haya presencia de más de dos grupos OH en la molécula, en cada caso entre dos de los) grupos hidroxilo en el segmento de diol duro y el número de miembros de la cadena continua entre los dos (o en el caso de que haya presencia de más de dos grupos OH en la molécula, en cada caso entre dos de los) grupos hidroxilo en el segmento de diol blando se encuentra en una relación comprendida entre 1:2 y 2:1, preferentemente en una relación comprendida entre 1:1,7 a 1,7:1.

En algunos casos, los materiales de partida para las resinas según la invención también pueden presentar uno o varios ácidos carboxílicos saturados con dos funciones carboxi. Estos se pueden seleccionar de entre uno o varios ácidos carboxílicos y/o sus anhídridos. Los ejemplos son ácido adípico o ácido succínico y sus anhídridos. Con la expresión "ácido carboxílico saturado" también deben entenderse ácidos aromáticos, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico y sus anhídridos, dado que no participan en la reacción de reticulación por vía radicalaria. El experto en la materia de la síntesis de resinas de poliéster insaturado conoce otros materiales de partida adecuados para ello. Por el contrario, los ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados se añaden solo en casos individuales, por ejemplo para el encapsulado de grupos terminales, es decir, para la disminución de grupos terminales OH y COOH en el extremo de la cadena. De esta forma, por ejemplo, la absorción de agua del plástico endurecido puede reducirse gradualmente.

La solución de resina puede prepararse en caliente, es decir, en estado fundido del poliéster, o prepararse en frío en el diluyente reactivo. Como diluyentes reactivos son adecuados compuestos con por lo menos un doble enlace C=C y, dado el caso, un anillo aromático, un anillo cicloalifático, un heteroanillo que se puede convertir en un polímero de cadena mediante la influencia del calor, la luz o la radiación ionizante. El ejemplo más importante de los mismos es el estireno. Además, el uso de una mezcla de diluyentes reactivos puede ser ventajoso para ajustar la densidad de la red y aumentar la solubilidad de los poliésteres insaturados en el diluyente reactivo, para mejorar la resistencia a la intemperie y la solidez del color, y para acelerar o ajustar el endurecimiento. Además del estireno, las mezclas de diluyentes reactivos típicas contienen en particular alfa-metilestireno, otros derivados de estireno alquilados, metacrilato de metilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de glicidilo, anhídrido maleico, metacrilato de trimetoxisililpropilo o metacrilato de trietoxisililpropilo. Básicamente, todos los monómeros copolimerizables por vía radicalaria con estireno son adecuados. Los silanos, tales como el metacrilato de trimetoxisililpropilo y el metacrilato de trietoxisililpropilo, son aditivos particularmente ventajosos si la resina según la invención sirve como recubrimiento o impregnación de las fibras de vidrio, porque mejoran la adhesión del durómetro a las fibras de vidrio.

La resina dado el caso provista de aditivos (con o sin diluyentes reactivos) se puede endurecer como tal para proporcionar cuerpos de cualquier forma o en forma de recubrimientos que se encuentran sobre un sustrato. En una forma de realización específica, se utiliza para impregnar productos textiles planos tales como tejidos, revestimientos o similares cuyas fibras pueden estar constituidas por, por ejemplo, vidrio, carbono, aramida u otro material. Para la producción de las piezas reforzadas con fibra, se utilizan, entre otras cosas, el procedimiento de laminación, la pulverización de fibra, el procedimiento de inyección de resina (también denominado RTM), el procedimiento de bobinado, el procedimiento de pultrusión, el procedimiento de prensado y el procedimiento de moldeo por inyección, y concretamente cada uno en combinación con una etapa de impregnación. Para producir las piezas no reforzadas, después de una etapa de humedecimiento previa para

materiales de carga y pigmentos, se utilizan sobre todo el proceso de fundición, así como el procedimiento de impregnación especial (por ejemplo, para papel). Los recubrimientos se aplican entre otras cosas mediante inmersión, aplicación con espátula, rociado, aplicación con brocha, pulverización, aplicación con rasqueta e inyección.

5 El endurecimiento de las resinas de poliéster insaturado según la invención para dar los materiales según la invención se puede realizar según la técnica anterior. Este comprende sobre todo el endurecimiento térmico (incluido a temperatura ambiente) y el endurecimiento químico por radiación. El experto conoce los iniciadores térmicos y fotoquímicos necesarios para ello. En distintos casos, el endurecimiento se aplica a partir de la  
10 temperatura ambiente, lo que se conoce de forma abreviada como endurecimiento en frío. El endurecimiento en frío generalmente requiere combinaciones de iniciadores térmicos y los denominados aceleradores, que también son conocidos por el experto.

15 Si es necesario, se pueden añadir aditivos a la resina antes del endurecimiento. Si hay presencia de un diluyente reactivo, esta operación se realiza preferentemente después de disolver los componentes de la resina en el diluyente reactivo.

20 El experto puede seleccionar el aditivo o los aditivos según sea necesario. Por ejemplo, pueden añadirse todos los modificadores de la tenacidad orgánicos e inorgánicos conocidos (por ejemplo, partículas de núcleo-coraza (del inglés *core-shell*), cauchos, ceras o siliconas) de forma aditiva a las nuevas resinas de poliéster insaturado para aumentar aún más la tenacidad de los nuevos materiales resultantes. Para ello, en muchos casos, son adecuados los materiales de carga inorgánicos conocidos, tales como creta, hidróxido de aluminio (ATH), baritina, harina de cuarzo, ácido silícico. Es adecuada la adición en cantidades inferiores a 35 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de resina de poliéster insaturado.

25 Además, en el procesamiento de las nuevas resinas de poliéster insaturado según la invención, se pueden añadir los aditivos conocidos por los expertos para optimizar el procesamiento y las propiedades del material. Entre los mismos se incluyen, por ejemplo, formadores de piel para reducir la emisión de estireno durante el procesamiento, aditivos de proceso para humedecer y desairear, aditivos tixotrópicos (por ejemplo, ácidos silícicos dispersos), inhibidores adicionales para prolongar el tiempo de almacenamiento de la resina y la mezcla de resina, protectores frente a la luz (por ejemplo, absorbentes UV), fibras, materiales de carga, tintes, pigmentos y muchos otros más.  
30

35 La presente invención es particularmente adecuada para aplicaciones en las que la resina según la invención se va a utilizar como recubrimiento o en una forma reforzada con fibra. Particularmente en el caso de aplicaciones en la industria de la construcción y en la construcción de vehículos, a menudo se requieren resistencia al impacto y resistencia a las virutas, por ejemplo, y la presente invención puede cumplir estas exigencias. También, para aplicaciones en el exterior, se requieren a menudo las temperaturas de transición vítrea que pueden alcanzarse según la invención (aproximadamente de 80 a 100 °C, la invención alcanza de 90 a 110 °C). Aplicaciones particularmente preferidas para la invención son, por lo tanto, paletas y carcasas de aerogeneradores, paredes y superestructuras de embarcaciones, recipientes tales como tanques, elementos de tuberías, placas, piezas prensadas para interior y exterior, cajas de distribución, elementos de construcción para la construcción de casas y piezas para la industria del transporte (por ejemplo, para el equipamiento de vagones de ferrocarril), así como el sector de la automoción (por ejemplo, piezas de carrocería, reflectores de faros).  
40  
45

Los ejemplos siguientes sirven para entender mejor la invención sin limitarla.

#### Ejemplo de resina 1

50 Se preparó un poliéster insaturado en una reacción de policondensación. En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 1 litro se pesaron 1,36 moles de anhídrido maleico, 0,41 moles de polipropilenglicol (masa molar de 425 g/mol), 0,95 moles de bisfenol A bispropoxilado y 150 ppm de hidroquinona y se sometieron térmicamente a una reacción de policondensación. La reacción se realizó con exclusión de oxígeno atmosférico. El agua de reacción generada se separó por destilación. La policondensación se llevó a cabo hasta un índice de acidez de 18,43 mg de KOH/g y una viscosidad de la masa fundida de 436 mPas (150 °C y 10000 1/s).  
55

La resina se disolvió en un estireno al 30% en masa. La solución de resina se endureció con el 1,5% en masa de peretilhexanoato de terc-butilo durante una hora a 80 °C y dos horas a 120 °C.

60 La determinación de la temperatura de transición vítrea se determinó mediante análisis dinámico-mecánico (DMA) y la tenacidad a la fractura mediante el rastreo óptico de grietas (OCT) (véase la tabla 1).

#### Ejemplo de resina 2:

65 Se preparó un poliéster insaturado en una reacción de policondensación. En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 1 litro se pesaron 1,35 moles de anhídrido maleico, 0,47 moles de polipropilenglicol (masa molar

de 425 g/mol), 0,88 moles de bisfenol A bispropoxilado y 150 ppm de hidroquinona y se sometieron térmicamente a una reacción de policondensación. La reacción se realizó con exclusión de oxígeno atmosférico. El agua de reacción generada se separó por destilación. La policondensación se llevó a cabo hasta un índice de acidez de 23,81 mg de KOH/g y una viscosidad de la masa fundida de 238 mPas (150 °C y 10000 1/s).

5 La resina se disolvió en estireno al 30% en masa. La solución de resina se endureció con el 1,5% en masa de peretilhexanoato de terc-butilo durante una hora a 80 °C y dos horas a 120 °C.

La determinación de la temperatura de transición vítrea se determinó mediante análisis dinámico-mecánico (DMA) y la tenacidad a la fractura mediante el rastreo óptico de grietas (OCT) (véase la tabla 1).

10

#### **Ejemplo de resina 3:**

Se preparó un poliéster insaturado en una reacción de policondensación. En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 2 litros se pesaron 2,69 mol de anhídrido maleico, 1,08 moles de polipropilenglicol (masa molar de 425 g/mol), 1,61 mol de bisfenol A bispropoxilado y 150 ppm de hidroquinona y se sometieron térmicamente a una reacción de policondensación. La reacción se realizó con exclusión de oxígeno atmosférico. El agua de reacción generada se separó por destilación. La policondensación se llevó a cabo hasta un índice de acidez de 22,80 mg de KOH/g y una viscosidad de la masa fundida de 553 mPas (150 °C y 10000 1/s).

15

20 La resina se disolvió en estireno al 30% en masa. La solución de resina se endureció con el 1,5% en masa de peretilhexanoato de terc-butilo durante una hora a 80 °C y dos horas a 120 °C.

La determinación de la temperatura de transición vítrea se determinó mediante análisis dinámico-mecánico (DMA) y la tenacidad a la fractura mediante rastreo óptico de grietas (OCT) (véase la Tabla 1).

25

#### **Ejemplo de resina 4:**

Se preparó un poliéster insaturado en una reacción de policondensación. En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 1 litro, se pesaron 1,33 moles de anhídrido maleico, 0,60 moles de polipropilenglicol (masa molar de 425 g/mol), 0,73 moles de bisfenol A bispropoxilado y 150 ppm de hidroquinona y se sometieron térmicamente a una reacción de policondensación. La reacción se realizó con exclusión de oxígeno atmosférico. El agua de reacción generada se separó por destilación. La policondensación se llevó a cabo hasta un índice de acidez de 24,50 mg de KOH/g y una viscosidad de la masa fundida de 122 mPas (150 °C y 10000 1/s).

30

35 La resina se disolvió en estireno al 30% en masa. La solución de resina se endureció con el 1,5% en masa de peretilhexanoato de terc-butilo durante una hora a 80 °C y dos horas a 120 °C.

La determinación de la temperatura de transición vítrea se determinó mediante análisis dinámico-mecánico (DMA) y la tenacidad a la fractura mediante rastreo óptico de grietas (OCT) (véase la Tabla 1).

40

#### **Ejemplo de resina 5:**

Se preparó un poliéster insaturado en una reacción de policondensación. En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 2 litros, se pesaron 2,76 moles de anhídrido maleico, 1,38 moles de polipropilenglicol (masa molar 425 g/mol), 1,38 moles de bisfenol A bispropoxilado y 150 ppm de hidroquinona y se sometieron térmicamente a una reacción de policondensación. La reacción se realizó con exclusión de oxígeno atmosférico. El agua de reacción generada se separó por destilación. La policondensación se llevó a cabo hasta un índice de acidez de 26,09 mg de KOH/g y una viscosidad de la masa fundida de 366 mPas (150 °C y 10000 1/s).

45

50 La resina se disolvió en estireno al 30% en masa. La solución de resina se endureció con el 1,5% en masa de peretilhexanoato de terc-butilo durante una hora a 80 °C y dos horas a 120 °C.

La determinación de la temperatura de transición vítrea se determinó mediante análisis dinámico-mecánico (DMA) y la tenacidad a la fractura mediante rastreo óptico de grietas (OCT) (véase la Tabla 1).

55

#### **Ejemplo de resina 6:**

Se preparó un poliéster insaturado en una reacción de policondensación. En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 2 litros, se pesaron 2,64 moles de anhídrido maleico, 1,45 moles de polipropilenglicol (masa molar de 425 g/mol), 1,19 moles de bisfenol A bispropoxilado y 150 ppm de hidroquinona y se sometieron térmicamente a una reacción de policondensación. La reacción se realizó con exclusión de oxígeno atmosférico. El agua de reacción generada se separó por destilación. La policondensación se llevó a cabo hasta un índice de acidez de 19,00 mg KOH/g y una viscosidad de la masa fundida de 346 mPas (150 °C y 10000 1/s).

60

65 La resina se disolvió en estireno al 30% en masa. La solución de resina se endureció con el 1,5% en masa de peretilhexanoato de terc-butilo durante una hora a 80 °C y dos horas a 120 °C.

La determinación de la temperatura de transición vítrea se determinó mediante análisis dinámico-mecánico (DMA) y la tenacidad a la fractura mediante rastreo óptico de grietas (OCT) (véase la Tabla 1).

#### 5 Ejemplo de resina 7:

Se preparó un poliéster insaturado en una reacción de policondensación. En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 2 litros, se pesaron 2,62 moles de anhídrido maleico, 1,57 moles de polipropilenglicol (masa molar de 425 g/mol), 1,05 moles de bisfenol A bispropoxilado y 150 ppm de hidroquinona y se sometieron  
10 térmicamente a una reacción de policondensación. La reacción se realizó con exclusión de oxígeno atmosférico. El agua de reacción generada se separó por destilación. La policondensación se llevó a cabo hasta un índice de acidez de 18,42 mg de KOH/g y una viscosidad de la masa fundida de 112 mPas (150 °C y 10000 1/s).

15 La resina se disolvió en estireno al 30% en masa. La solución de resina se endureció con el 1,5% en masa de peretilhexanoato de terc-butilo durante una hora a 80 °C y dos horas a 120 °C.

La determinación de la temperatura de transición vítrea se determinó mediante análisis dinámico-mecánico (DMA) y la tenacidad a la fractura mediante rastreo óptico de grietas (OCT) (véase la Tabla 1).

#### 20 Tabla 1: Tenacidad a la fractura y temperaturas de transición vítrea de los ejemplos de resina endurecida

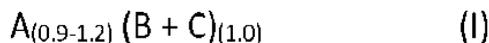
Ejemplo de resina	Tenacidad a la fractura $K_{1C}$ [MN/m <sup>3/2</sup> ]	Temperatura de transición vítrea [°C]
1	0,397	110
2	0,733	99
3	0,825	110
4	0,876	91
5	0,786	102
6	0,855	94
7	0,95	70

25 Debe indicarse que los ejemplos presentados muestran la posibilidad de lograr una alta tenacidad a la fractura en combinación con temperaturas de transición vítrea favorables, sin utilizar para ello formas de realización que reflejen el efecto óptimo esperado, dado que no se utilizaron segmentos de diol duros y blandos con una longitud de cadena idéntica o casi idéntica.

## REIVINDICACIONES

1. Éster de ácido carboxílico insaturado, obtenido a partir o mediante la utilización de los materiales de partida definidos a continuación en la fórmula (I):

5



en la que las cifras dispuestas entre paréntesis indican la relación molar del material de partida A con respecto a la suma de los materiales de partida B y C, y

10

en la que

A: representa un ácido dicarboxílico insaturado,

15

B: representa un material B, seleccionado de entre unos compuestos, en los que una proporción de por lo menos el 40% de los átomos del compuesto pertenece a una agrupación de cadena rígida, y

20

C: representa un material seleccionado de entre unos compuestos con por lo menos dos grupos hidroxilo y una cadena continua entre dos grupos hidroxilo respectivos, que presenta una longitud de 10 a 25 átomos, siendo el material C seleccionado de entre unos compuestos, en los que la proporción que pertenece a una agrupación de cadena rígida asciende como máximo al 25% de los átomos del compuesto,

25

en el que las proporciones de la agrupación de cadena rígida se refieren, en cada caso, al número de átomos de C, de N, de O y de S en el compuesto con la excepción de los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo terminales;

en el que la relación molar de B con respecto a C está comprendida entre 5:95 y 95:5; y

30

en el que el número de miembros de la cadena continua entre los dos grupos hidroxilo del material B y el número de miembros de la cadena continua entre los dos grupos hidroxilo del material C se encuentran en una relación comprendida entre 1:2 y 2:1.

35

2. Éster de ácido carboxílico insaturado según la reivindicación 1, en el que el material C presenta no más de dos grupos hidroxilo y en el que el material B se selecciona de entre unos compuestos con dos grupos hidroxilo y una cadena continua entre los dos grupos hidroxilo, que presenta una longitud de 5 a 30 átomos.

40

3. Éster de ácido carboxílico insaturado según la reivindicación 1 o 2, en el que la longitud de la cadena continua entre dos grupos hidroxilo en el material B y/o en el material C es de 10 a 24 átomos.

45

4. Éster de ácido carboxílico insaturado según cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, en el que el número de miembros de la cadena continua entre los dos grupos hidroxilo en el segmento de diol duro y el número de miembros de la cadena continua entre los dos grupos hidroxilo en el segmento de diol blando presentan una relación comprendida entre 1:1,7 y 1,7:1.

50

5. Éster de ácido carboxílico insaturado según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que en el material B, una proporción de por lo menos el 50%, preferentemente por lo menos el 75%, de los átomos del compuesto pertenece a una agrupación de cadena rígida, y/o en el que en el material C, menos del 15% de los átomos pertenecen a una agrupación de cadena rígida y preferentemente no está presente ninguna agrupación de cadena rígida.

55

6. Éster de ácido carboxílico insaturado según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el material B se selecciona de entre cuerpos de bisfenol A, cuerpos de bisfenol F y cuerpos de bisfenol-trimetilciclohexano dialcoxilados.

60

7. Éster de ácido carboxílico insaturado según la reivindicación 6, en el que el material C se selecciona de entre polipropilenglicoles, polipropileno-polietileno-glicoles, politetrahidrofuranos, polímeros de 6-caprolactona, carbonatos de 1,6-hexanodiol, policarbonatos basados en CO<sub>2</sub>, así como compuestos con funcionalidad α,ω-hidroxilo con una longitud de cadena de 10-25 átomos, que son átomos de carbono, dado el caso, interrumpidos por O, S, NH o NR.

65

8. Resina de poliéster insaturado, que comprende

un éster de ácido carboxílico insaturado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, disuelto en por lo menos un compuesto con por lo menos un doble enlace C=C y, dado el caso, un anillo aromático, un anillo cicloalifático,

un heteroanillo, que puede convertirse en un polímero de cadena por la influencia del calor, la luz y/o la radiación ionizante.

5 9. Resina de poliéster insaturado según la reivindicación 8, que además comprende uno o más aditivos que se seleccionan preferentemente de entre modificadores de la tenacidad, fibras de refuerzo, materiales de carga, pigmentos, colorantes y aditivos de proceso.

10 10. Resina de poliéster insaturado según la reivindicación 9, en la que los modificadores de la tenacidad se seleccionan de entre unas partículas de núcleo-coraza, cauchos, ceras y siliconas.

11. Cuerpo moldeado o recubrimiento constituido por, o que comprende, un durómero que se ha obtenido por endurecimiento de la resina de poliéster según una de las reivindicaciones 8 a 10.

15 12. Cuerpo moldeado que comprende un material textil plano que está recubierto, empapado, impregnado o laminado con un durómero, en el que el durómero se ha obtenido por endurecimiento de la resina de poliéster según una de las reivindicaciones 8 a 10.