(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 733 754**

(51) Int. Cl.:

C08G 59/14 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08L 67/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2011** **PCT/EP2011/051312**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2011** **WO11092328**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2011** **E 11701286 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019** **EP 2531539**

(54) Título: **Composición de resina que comprende un polímero saturado que contiene isosorbida**

(30) Prioridad:

01.02.2010 EP 10152256

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2019

(73) Titular/es:

ACR III B.V. (100.0%)
Schiphol Boulevard 369, WTC Toren F, 7th floor
1118 BJ Schiphol, NL

(72) Inventor/es:

GORZOLNIK, BLAZEJ, MICHAL;
JANSEN, JOHAN, FRANZ, GRADUS, ANTONIUS y
LAUTERWASSER, FRANK

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

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

ES 2 733 754 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 de resina que comprende un polímero saturado que contiene isosorbida

La presente invención se refiere a composiciones de resina como se describe en la reivindicación 1, que comprenden (a) una resina de poliéster insaturado y/o una resina de viniléster, (b) un diluyente reactivo y (c) un polímero saturado soluble en el diluyente reactivo. Las composiciones de resina de acuerdo con la invención son adecuadas para ser aplicadas en aplicaciones estructurales en las que las propiedades superficiales y mecánicas son importantes, como por ejemplo el recubrimiento de gel, las aspas de aerogeneradores y, en particular, las aplicaciones automotrices muy exigentes. Tal como se utiliza en el presente documento, adecuado para aplicaciones estructurales significa que la composición de resina después del curado da como resultado objetos estructurales. Según se pretende significar en el presente documento, se considera que los objetos estructurales tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas (dependiendo de la aplicación final del objeto estructural).

El uso de un polímero saturado en composiciones de resina de poliéster insaturado y/o de resina de viniléster que también comprenden diluyente reactivo es bien conocido en la técnica para mejorar las propiedades superficiales de los objetos estructurales obtenidos curando la composición de resina. Una de las aplicaciones estructurales más exigentes es la industria automotriz, como en esta aplicación, el foco no está solo en las propiedades mecánicas sino también en la calidad de la superficie del objeto estructural.

El documento US2009/281230 se refiere a aditivos de bajo perfil ("LPA") que comprenden polímeros ramificados que tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) de al menos aproximadamente 20.000 gramos/mol y un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos aproximadamente 3.000 gramos/mol y a métodos para hacer los LPA. El documento US2009/281230 se refiere además a composiciones que comprenden LPA sintetizados a partir de uno o más monómeros bifuncionales y uno o más agentes de ramificación.

El documento WO97/28211 se refiere a un aditivo de bajo perfil de poliéster saturado termoplástico (aditivo de bajo perfil) útil en compuestos de moldeo en lámina para piezas, especialmente piezas de vehículos. El aditivo tiene un componente principal derivado de compuestos aromáticos como el ácido tereftálico, incluido el tereftalato de polietileno reciclado.

El documento US2002/115817 se refiere a un copoliéster del producto de reacción de: (a) uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos o uno de sus ésteres, (b) uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos o un éster de los mismos, y (c) isosorbida.

Una desventaja principal del uso de un polímero saturado como aditivo anticontracción es que las propiedades mecánicas del objeto obtenido al curar la composición de resina se ven afectadas negativamente. Tradicionalmente, una ganancia en las propiedades superficiales de una parte curada se compensa con una reducción en las propiedades mecánicas de la parte curada y viceversa.

El objeto de la presente invención es proporcionar un aditivo anticontracción que sea capaz de proporcionar una mejora de las propiedades superficiales de las piezas curadas y que resulte en una disminución menor de las propiedades mecánicas en comparación con un aditivo anticontracción que sea capaz de proporcionar una mejora similar de las propiedades superficiales.
La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que esto podría lograrse porque el polímero saturado soluble en el diluyente reactivo comprende componentes básicos de isosorbida y tiene un peso molecular promedio en número M_n de al menos 1500 Dalton. Una ventaja adicional de la presente invención es que el desmoldeo de una pieza curada, obtenido moldeando la composición de resina de acuerdo con la invención, se vuelve más fácil.

El promedio en número del peso molecular (M_n) se determina en tetrahidrofurano usando GPC empleando patrones de poliestireno y columnas apropiadas diseñadas para la determinación de los pesos moleculares. Preferentemente, el polímero saturado que comprende componentes básicos de isosorbida tiene un peso molecular promedio en número M_n de al menos 1600 Dalton, más preferentemente de al menos 1700 Dalton y más preferentemente de al menos 1800 Dalton. En aras de la claridad, en caso de que se aplique una mezcla de polímeros saturados de diferentes pesos moleculares promedio en número, el peso molecular promedio en número promedio es mayor que 1500 Dalton. En general, el polímero saturado que comprende componentes básicos de isosorbida tiene un peso molecular promedio en número M_n menor que 20000 Dalton. Preferentemente, el polímero saturado que comprende componentes básicos de isosorbida tiene un peso molecular promedio en número M_n menor que 15000 Dalton y más preferentemente menor que 10000 Dalton.

La cantidad de isosorbida en el polímero saturado, con respecto al peso total del polímero saturado, es preferentemente al menos del 5 % en peso, más preferentemente al menos del 10 % en peso e incluso más preferentemente al menos del 15 % en peso. La cantidad de isosorbida en el polímero saturado, con respecto al peso total del polímero saturado, es preferentemente como mucho del 55 % en peso, más preferentemente como mucho

del 45% en peso y aún más preferentemente como mucho del 35 % en peso. En una realización preferida, la cantidad de isosorbida en el polímero saturado, con respecto al peso total del polímero saturado, es del 5 al 55 % en peso, preferentemente del 5 al 45 % en peso, más preferentemente del 5 al 35 % en peso, incluso más preferentemente del 10 al 35 % en peso y lo más preferentemente del 15 al 35 % en peso.

Según se pretende significar en el presente documento, un polímero saturado no tiene insaturaciones que sean reactivas en la polimerización por radicales de la resina de poliéster insaturado y/o resina de viniléster. Con fines de claridad, el polímero saturado puede contener anillos aromáticos porque tales anillos aromáticos no reaccionan en la polimerización por radicales.

El polímero saturado soluble en el diluyente reactivo es un poliéster saturado porque la solubilidad de un poliéster saturado en mezclas de resinas de poliéster insaturado y/o resinas de viniléster con diluyente reactivo es en general más alta que la solubilidad de otros polímeros saturados en dichas mezclas.

El poliéster saturado se fabrica condensando al menos un ácido dicarboxílico o su anhídrido con un diol. Dicha condensación es bien conocida por los expertos en la técnica de la tecnología de poliéster. Los ejemplos de reactivos de ácido dicarboxílico incluyen ácido adípico, ácido ftálico (anhídrido), ácido isoftálico y ácido tereftálico. Aparte de la isosorbida, ejemplos de reactivos de diol incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y hexanodiol. Dicha condensación puede ir seguida por la extensión de la cadena de los poliésteres a través de sus grupos terminales hidroxilo o ácido terminales con isocianatos o epóxidos multifuncionales para ajustar el peso molecular promedio en número.

El poliéster saturado comprende, junto a los componentes básicos de isosorbida, componentes básicos de ácido dicarboxílico alifático saturado y opcionalmente otros componentes básicos de diol, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol y mezclas de los mismos.

Preferentemente, el ácido dicarboxílico alifático saturado tiene la siguiente fórmula HOOC-$(CH_2)_x$-COOH, y x es un número entero de 1 a 20. Tal como se utiliza en el presente documento, para todos los límites superiores e inferiores de cualquier intervalo dado, el valor del límite se incluye en el intervalo. Más preferentemente, x es 2, 3, 4, 5 o 6. Aún más preferentemente, x es 4 (el ácido dicarboxílico alifático es ácido adípico). El polímero saturado puede contener otros componentes básicos, tales como componentes básicos de hidroxiácido. La cantidad molar de isosorbida con respecto a la cantidad molar de ácidos dicarboxílicos alifáticos es de 1:10 a 10:1, más preferentemente de 1:2 a 7:1 e incluso más preferentemente de 1:1 a 5:1.

El poliéster saturado puede comprender otros componentes básicos de diol que los componentes básicos de isosorbida. La relación molar de la cantidad molar total de grupos hidroxilo con respecto a la cantidad molar total de grupos ácido es preferentemente de 1:10 a 10:1, más preferentemente de 1:5 a 5:1, aún más preferentemente de 1:2 a 2:1, aún más preferentemente de 1:1,5 a 1,5:1 e incluso más preferentemente de 1:1,3 a 1,3:1.

La resina de poliéster insaturado o la resina de viniléster utilizada en el contexto de la presente invención puede ser cualquiera de las resinas conocidas por los expertos en la materia. Se pueden encontrar ejemplos de los mismos en un artículo de revisión de M. Malik et al. en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40 (2&3), págs.139-165 (2000). Los autores describen una clasificación de dichas resinas en función de su estructura en cinco grupos (páginas 141-142):

(1) Ortorresinas: estas se basan en anhídrido ftálico, anhídrido maleico, o ácido fumárico y glicoles, como el 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol o bisfenol-A hidrogenado.
(2) Isorresinas: estas se preparan a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico, y glicoles.
(3) Bisfenol-A-fumaratos: estos se basan en bisfenol-A etoxilado y ácido fumárico.
(4) Cloréndicas: estas son resinas preparadas a partir de anhídridos o fenoles que contienen cloro/bromo en la preparación de las resinas de poliéster insaturado (UP).
(5) Resinas de viniléster (VE): estas son resinas, que se utilizan principalmente debido a su resistencia hidrolítica y a sus excelentes propiedades mecánicas. Tienen sitios insaturados solo en la posición terminal, por ejemplo, introducidos por reacción de resinas epoxi (por ejemplo, diglicidil éter de bisfenol-A, epoxis del tipo fenol-novolac, o epoxis basados en tetrabromobisfenol-A) con ácido (met)acrílico. En lugar de ácido (met)acrílico también se puede usar (met)acrilamida.

Además de estas clases de resinas, también se pueden usar en la presente invención las denominadas resinas maleicas puras y las denominadas resinas de diciclopentadieno (DCPD). Tal como se utiliza en el presente documento, las resinas de poliéster insaturado incluyen resinas de poliéster insaturado como se describe por M. Malik et al. en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40 (2&3), págs. 141-142 (2000), pero también incluyen resinas maleicas puras, resinas DCPD y resinas híbridas de poliésteres insaturados que contienen enlaces epoxi o uretano. Las resinas maleicas puras (como Palapreg P 18-21, Palapreg 0423-02 y Palapreg P18-03 de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza) pueden usarse muy adecuadamente en el contexto de la presente invención. Lo mismo es cierto

para todas las resinas UP estructurales y las resinas VE con temperaturas de transición vítrea de las resinas curadas por encima de 100 °C. Tal como se utiliza en el presente documento, resinas maleicas puras significa que el diácido que se usa para preparar el poliéster insaturado es ácido maleico, anhídrido maleico y/o ácido fumárico. Además de las resinas de viniléster como se describe en Malik et al., también la clase de resinas de viniléster y uretano (también denominadas resinas de uretano-(met)acrilato) se pueden distinguir como resinas de viniléster. Tal como se utiliza en el presente documento, una resina de viniléster es un oligómero o polímero que contiene al menos un grupo terminal funcional (met)acrilato, también conocidas como resinas funcionales de (met)acrilato. Esto también incluye la clase de resinas de viniléster-uretano (también denominadas resinas de uretano (met)acrilato). Las resinas de viniléster preferidas son resinas con funcionalidad de metacrilato que incluyen resinas de uretano metacrilato. Las resinas con funcionalidad de metacrilato preferidas son resinas obtenidas por reacción de un oligómero o polímero epoxi con ácido metacrílico o metacrilamida, preferentemente con ácido metacrílico.

La resina de poliéster insaturado tiene preferentemente un índice de acidez que varía de 20 a 70 mg de KOH/g (determinado de conformidad con ISO 2114-2000).

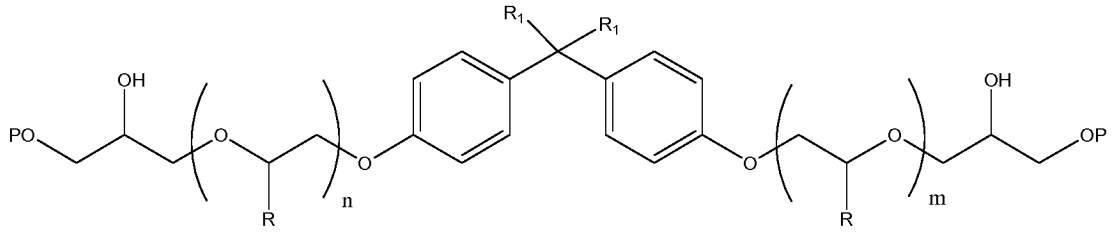
Preferentemente, la composición de acuerdo con la invención comprende una resina de poliéster insaturado o una resina de viniléster. Más preferentemente, la composición de acuerdo con la invención comprende una resina de poliéster insaturado. Preferentemente, la resina curable en la composición de resina de acuerdo con la invención es una resina de poliéster insaturado y más preferentemente una resina maleica pura, ya que el uso de una resina de poliéster insaturado y, en particular, el uso de una resina maleica pura da como resultado que se puedan obtener más fácilmente las partes curadas con propiedades superficiales de clase A y propiedades mecánicas adecuadas.

La composición de resina según la invención comprende un diluyente reactivo. El diluyente, por ejemplo, se aplicará para ajustar la viscosidad de la composición de resina con el fin de facilitar su manipulación. Para una mayor claridad, un diluyente reactivo es un diluyente que es capaz de copolimerizar con la resina de poliéster insaturado y/o la resina de viniléster presente en la composición de acuerdo con la invención. Ejemplos de monómeros adecuados que actúan como diluyentes reactivos son, por ejemplo, monómeros aromáticos de alquenilo tales como, por ejemplo, estireno y divinilbenceno, pero se pueden usar todos los demás monómeros reactivos para su uso en el campo de las resinas termoendurecibles, como es conocido por los expertos en la materia. Los monómeros preferidos son estireno, alfa-metil estireno, cloroestireno, vinil tolueno, divinil benceno, diéster de ácido itacónico tal como, por ejemplo, itaconato de dimetilo, metacrilato de metilo, *terc.* butil estireno, *terc*. butilacrilato, dimetacrilato de butanodiol y mezclas de los mismos. Preferentemente, la composición comprende un compuesto que contiene metacrilato y/o estireno como diluyente reactivo. Más preferentemente, la composición comprende estireno como diluyente reactivo. Aún más preferentemente, el diluyente reactivo en la composición es estireno.

El polímero saturado que comprende componentes básicos de isosorbida y que tiene un peso molecular de al menos 1500 Dalton, que está presente en la composición de resina según la invención, debe ser soluble en el diluyente reactivo presente en la composición de resina de acuerdo con la invención. Soluble significa una solubilidad de al menos 10 g de polímero saturado por litro de diluyente reactivo a 23 °C y presión atmosférica, preferentemente al menos 50 g/litro y más preferentemente al menos 100 g/litro. Preferentemente, el polímero saturado es soluble en la mezcla del componente (a), es decir, las resinas de poliéster insaturado y las resinas de viniléster, y el componente (b), es decir, el diluyente reactivo, de la composición de resina según la invención. Soluble significa entonces una solubilidad de al menos 10 g de polímero saturado por litro de una mezcla 1:1 de (a) y (b) a 23 °C y presión atmosférica, preferentemente al menos 50 g/litro y más preferentemente al menos 100 g/litro.

Preferentemente, al menos una parte del polímero saturado que comprende componentes básicos de isosorbida y que tiene un peso molecular de al menos 1500 Dalton tiene una distribución de peso molecular bimodal. Más preferentemente, el polímero saturado que comprende componentes básicos de isosorbida y que tiene un peso molecular de al menos 1500 Dalton tiene una distribución de peso molecular bimodal. Preferentemente, la distribución bimodal se obtiene por extensión de la cadena. Se ha encontrado sorprendentemente que el uso de un polímero saturado con una distribución de peso molecular bimodal obtenida por extensión de la cadena da como resultado un aumento adicional de las propiedades mecánicas sin afectar sustancialmente negativamente en las propiedades superficiales. Además, una ventaja adicional del uso de un polímero saturado con una distribución de peso molecular bimodal obtenida por la extensión de la cadena es que el tiempo para preparar dicho polímero es mucho más corto que para un polímero con un peso molecular promedio en número similar pero que no se obtiene aplicando la extensión de la cadena. La extensión de la cadena se obtiene preferentemente con un diepóxido. Los diepóxidos preferidos son los glicidil éteres de bisfenol-A. El diepóxido preferido es el diglicidil éter de bisfenol-A.

La composición de acuerdo con la invención comprende preferentemente un polímero saturado que tiene la siguiente estructura



(1)

en la que R, R_1=H o CH_3; n, m es un número entero de 0 a 20 y P = polímero que contiene componentes básicos de isosorbida.

Preferentemente n+m es un número entero de 0 a 8. R es preferentemente H. R_1 es preferentemente CH_3. n y m son preferentemente 0. Preferentemente, P además contiene componentes básicos de ácido adípico. El polímero P tiene preferentemente un peso molecular M_n de 750 a 10.000 Daltons y el polímero de cadena extendida de acuerdo con la fórmula (1) tiene preferentemente un peso molecular M_n de 1850 a 21.000 Daltons.

La presente invención se describe en la reivindicación 1, por lo tanto, también se refiere a una composición de resina que comprende (a) una resina de poliéster insaturado y/o una resina de viniléster, (b) un diluyente reactivo y (c) un polímero saturado que tiene una estructura de acuerdo con la fórmula (1).

La composición de resina de acuerdo con la invención puede comprender además un polímero saturado que no comprende componentes básicos de isosorbida.

La cantidad máxima de polímero saturado que no comprende componentes básicos de isosorbida es tal que el objeto de la presente invención todavía puede lograrse. La cantidad máxima de polímero saturado que no comprende componentes básicos de isosorbida es preferentemente menor que el 90 % en peso de la cantidad total de polímeros saturados, más preferentemente menor que el 70 % en peso e incluso más preferentemente menor que el 50 % en peso.

Las composiciones de resina según la invención tienen propiedades controladas por contracción y son adecuadas para su uso en compuestos de moldeo en lámina y compuestos de moldeo en masa (SMC y BMC) que comprenden (a) una resina de poliéster insaturado y/o una resina de viniléster; (b) un diluyente reactivo y (c) un polímero saturado que comprende componentes básicos de isosorbida y un peso molecular M_n de al menos 1500 Dalton como aditivo anticontracción. Tales composiciones de resina normalmente comprenden además (d) un iniciador de radicales, preferentemente un peróxido; (e) un agente espesante; (f) material de refuerzo fibroso; y opcionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo de (g) un agente desmoldeante; (h) agentes humectantes y reductores de viscosidad; y (i) cargas. Las composiciones de resinas termoestables de acuerdo con la invención son térmicamente curables, es decir, composiciones de resina termoendurecibles que pueden curarse sometiendo las composiciones de resina a un tratamiento térmico. Más particularmente, la presente invención se refiere a tales composiciones de resinas curadas térmicamente que tienen propiedades de Clase A, especialmente los compuestos SMC de clase A.

Según se pretende significar en el presente documento, el término "controlado por contracción" refleja que la contracción de la composición de resina durante el curado, tanto en condiciones estándar de compresión como de moldeo por inyección, que generalmente incluyen temperaturas de 140 a 170 °C y presiones de 5 a 10 MPa, preferentemente ésta en el intervalo del +1 al -0,1 %. Dentro de dicho intervalo más amplio, se pueden distinguir subintervalos más estrechos. El experto en la materia en el campo generalmente define tales intervalos y subintervalos, como

(i) baja contracción (este es el intervalo más amplio de contracción, oscilando entre +1 % y -0,1 % de contracción durante el curado);
(ii) perfil bajo (este es el intervalo de contracción de +0,2 % a -0,05 % de contracción durante el curado);
(iii) Clase A (este es el intervalo de contracción más estrecho, que va de +0,01 % a -0,09 % de contracción durante el curado).

Cabe destacar que los valores negativos de contracción corresponden a una (leve) expansión. Existe una gran cantidad de bibliografía sobre la contracción de las resinas de poliéster insaturado, el uso de aditivos anticontracción y en particular el uso de aditivos de bajo perfil (en este documento, denominados LPA) para el control de la contracción y los mecanismos de contracción. Por ejemplo, se puede hacer referencia a la siguiente bibliografía:

- Atkins, K.E., en Paul D.R. y Newman S., editores, Polymer blends, Vol.2, Nueva York, Academic Press (1978), pág. 391;
- Han, C.D. et al., en J. Appl. Polym. Sci., 28(1983); pág. 743;
- Meyer, R.W., Handbook of pultrusion technology, Nueva York, Chapman y Hall (1988), pág. 62;

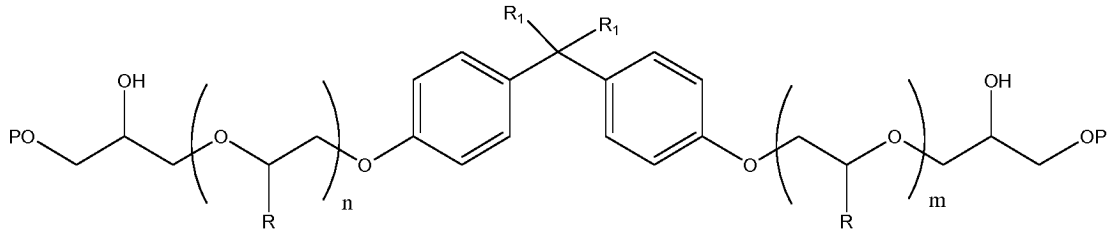
- Bartkus, E.J et al., en Applied. Polymer. Symp., n.º 15, página 113 (1970);
- Pattison, V.A. et al., en J. Appl. Polym. Sci., 18(1974); pág. 2763;
- Hsu, C.P. et al., en J. Appl. Polym. Sci., 31(1991); pág. 1450;
- Suspene, L. et al., en Polymer 32 (1991), pág. 1594;
- Huang, Y.J. et al., en J. Appl. Polym. Sci., 55(1995); pág. 323;
- Huang, Y.J. et al., en Polymer 37 (1996), pág. 401.

Las cantidades relativas del componente (a), (b) respectivamente (c) en la composición de acuerdo con la invención (donde la cantidad total de (a), (b) y (c) se considera del 100 % en peso) es preferentemente del 10 al 70 % en peso de (a), del 5 al 50 % en peso de (b) y del 2 al 70 % en peso de (c).

La composición de acuerdo con la invención preferentemente comprende además material de refuerzo fibroso, una carga, un agente espesante, un agente desmoldeante y/o un agente humectante. Un experto en la materia sabe qué intervalos se pueden aplicar para los componentes de la composición de resina curable de la presente invención. Los intervalos adecuados son: 5-35 % en peso de resina de poliéster insaturado y/o viniléster, 25-75 % en peso de diluyente reactivo, 0,1-10 % en peso de polímero saturado como aditivo anticontracción y opcionalmente 0-55 % en peso de carga y 20-50 % en peso de material de refuerzo fibroso (en relación con la composición de resina total).

Por último, la presente invención se refiere a partes producidas a partir de las composiciones de resina según la invención mediante moldeo en lámina o moldeo en masa. Las piezas según la invención son muy adecuadas para ser aplicadas en las industrias de automoción. En un compuesto típico de moldeo en lámina (SMC) o compuesto de moldeo en masa (BMC) utilizado en las industrias automotrices, el componente de resina de poliéster insaturado representa aproximadamente del 10 al 15% en peso de la formulación total.

La presente descripción se refiere además a un polímero que contiene componentes básicos de isosorbida de acuerdo con la siguiente estructura



en la que R, R_1=H o CH_3; n, m es un número entero de 0 a 20 y P = poliéster saturado que contiene componentes básicos de isosorbida.

Preferentemente n+m es un número entero de 0 a 8. R es preferentemente H. R_1 es preferentemente CH_3. n y m son preferentemente 0. Preferentemente, P además contiene componentes básicos de ácido adípico. El polímero P tiene preferentemente un peso molecular M_n de 750 a 10.000 Daltons y el polímero de cadena extendida de acuerdo con la fórmula (1) tiene preferentemente un peso molecular M_n de 1850 a 21.000 Daltons. La presente descripción también se refiere al uso de tales polímeros saturados que contienen componentes básicos de isosorbida como aditivo anticontracción en composiciones de resina que contienen una resina de poliéster insaturado y/o una resina de viniléster y un diluyente reactivo.

La presente invención preferentemente se refiere además a un proceso para curar radicalmente una resina de poliéster insaturada y/o una composición de resina de viniléster de acuerdo con la invención en la que el proceso comprende (i) combinar la composición de resina de poliéster insaturado y/o resina de viniléster con un iniciador para la polimerización por radicales, preferentemente un peróxido, y luego (ii) curar radicalmente la composición de resina. La cantidad de peróxido puede variar dentro de intervalos amplios, en general, menos del 20 % en peso, y preferentemente menos del 10 % en peso (en donde la cantidad de peróxido es relativa a la cantidad total de (a), (b) y (c). Preferentemente, el curado se efectúa por moldeo a temperatura elevada, más preferentemente, el curado se efectúa mediante moldeo por compresión para obtener en particular una pieza de SMC o BMC, preferentemente una pieza de SMC o BMC con superficie de clase A.

La presente invención además se refiere a una parte curada obtenida curando radicalmente una composición de acuerdo con la invención, preferentemente, el curado se efectúa mediante moldeo por compresión. En particular, la presente invención también se refiere a una parte de SMC o BMC obtenida curando térmicamente una composición de acuerdo con la invención en un molde de SMC o BMC.

La invención se está demostrando ahora por medio de una serie de ejemplos, pero no está restringida de ninguna manera a las realizaciones mostradas en los ejemplos.

Ejemplos y experimentos

Parte experimental

Determinación del peso molecular

Los pesos moleculares de los poliésteres sintetizados se obtuvieron a partir de la cromatografía de permeación en gel (GPC) con tetrahidrofurano como eluyente. Las curvas de calibración se obtuvieron con patrones de poliestireno a temperatura ambiente.

El análisis se realizó en un sistema equipado con una bomba Waters 510, tres columnas C mixtas de 5 µm de gel PL (Polymer Laboratories, diseñado para pesos moleculares bajos) y un detector de índice de refracción Waters 410.

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron de acuerdo con ISO 178 e ISO 527-2 utilizando una máquina de prueba universal (Tipo Franke 81205).

Índice de acidez

Los índices de acidez de las resinas se determinaron por titulación con un titulador potenciométrico (Titrino 798, Metrohm) de conformidad con la norma ISO 2114-2000.

Punto de fusión

La temperatura de fusión se obtuvo mediante el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Mettler, DSC 821e). Se realizaron dos ejecuciones (temp. de inicio 130 °C, temp. final 220 °C) con una relación de calentamiento de 5 °C/min. El punto de fusión se obtuvo a partir del valor máximo del endotermo a partir de la segunda ejecución.

Mediciones de viscosidad de fusión

Las mediciones de viscosidad de fusión se realizaron con el viscosímetro Brookfield CAP 2000 (método de cono/placa; 750 rpm, 210 °C, cono 4).

Mediciones de viscosidad de resina acabada

La viscosidad de la resina disuelta en estireno se determinó a 23 °C de conformidad con ISO 3219, utilizando un viscosímetro Physica MC1.

Contracción

La contracción de las piezas moldeadas se determinó como contracción lineal utilizando una unidad de medición de precisión Electronic Scale de Time Electronic. La contracción del 0 % no es contracción. Un valor positivo significa contracción y un valor negativo significa expansión.

Propiedades de la superficie

La ondulación a largo plazo, la ondulación a corto plazo, la impresión a través de la fibra, la homogeneidad y el brillo fueron juzgados visiblemente. Un valor de 1 significa muy bueno y un valor de 6 significa muy malo.

Síntesis de poliésteres saturados

Síntesis de resina A de poliéster que contiene isosorbida.

Un matraz de vidrio de fondo redondo de 6 litros, equipado con entrada de nitrógeno, la columna de Vigreaux y el agitador mecánico se cargaron con 2411 g de ácido adípico, 806 g de propilenglicol y 864 g de isosorbida. El matraz se purgó con nitrógeno y 1,7 g de butilhidroxioxoestannano, se añadieron 0,04 g de hidróxido de litio y 0,3 g de hidroquinona. La temperatura se elevó lentamente a 135 °C durante 1 h, y luego se elevó lentamente a 200 °C durante 1 hora, seguido del mantenimiento de la temperatura a 200 °C durante 30 minutos. A continuación, la temperatura se incrementó a 210 °C durante 0,5 horas y se mantuvo a 210 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de 12 mg de KOH/g, lo que llevó aproximadamente 30 horas. Después de eso, la temperatura se redujo a 120 °C y se agregaron 0,42 g de 2-metilhidroquinona y 1400 g de estireno. El peso molecular promedio en número (M_n) de la resina era M_n = 2100 Dalton con un índice de polidispersidad (PDI) de 4,2. La resina disuelta en estireno tuvo una viscosidad de 2,4 Pa.s a 23 ºC.

Síntesis de una resina de poliéster que contiene isosorbida bimodal por extensión de la cadena B

8184 g de ácido adípico, 2672 g de propilenglicol y 2932 g de isosorbida se introdujeron en el reactor de acero inoxidable de 12 litros, equipado con entrada de nitrógeno, columna de Vigreaux y agitador mecánico. El reactor se purgó con nitrógeno y luego 6,1 g de butilhidroxioxoestannano, se añadieron 0,13 g de hidróxido de litio y 1,2 g de hidroquinona. El matraz se calentó luego a 140 ºC en 1 h. La temperatura se mantuvo a 140 °C durante 2 h y después se elevó a 150 °C en 1 h, aumentó de 150 a 210 °C durante un período de 3 horas y finalmente se mantuvo a 210 °C hasta que el índice de acidez fue igual a 32 mg de KOH/g.

Después de eso, se introdujeron 836 g de bisfenol-A diglicidiléter en el reactor y la reacción de extensión de la cadena se realizó a 160 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de 10,7 mg de KOH/g, lo que llevó aproximadamente 7 horas. El poliéster se transfirió al mezclador llenado con 1,6 g de 2-metilhidroquinona y 5200 g de estireno. El peso molecular promedio en número (M_n) de la resina fue de 2100 Dalton con un PDI de 3,6. La resina disuelta en estireno tuvo una viscosidad de 3 Pa.s a 23 ºC.

Síntesis de resina C de poliéster que contiene isosorbida

Un matraz de vidrio de fondo redondo de 6 litros, equipado con entrada de nitrógeno, la columna de Vigreaux y el agitador mecánico se cargaron con 2411 g de ácido adípico, 787 g de propilenglicol y 864 g de isosorbida. El matraz se purgó con nitrógeno y luego se aplicaron 1,7 g de butilhidroxioxoestannano, se añadieron 0,04 g de hidróxido de litio y 0,3 g de hidroquinona. Después, se calentó el matraz a 140 °C en 1 h con una manta de calentamiento eléctrico controlada por el controlador programable de tiempo/temperatura. La temperatura se mantuvo a 140 °C durante 2 h y después se elevó a 150 °C durante un período de 1 h, aumentó de 150 a 210 °C durante 3 h y finalmente se mantuvo a 210 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez igual a 32 mg de KOH/g. Después de eso, la temperatura se redujo a 120 °C y se agregaron 0,42 g de 2-metilhidroquinona y 1400 g de estireno. La mezcla se agitó durante 3 h para homogeneizarse completamente. El peso molecular promedio en número (M_n) de la resina fue de 1400 Dalton con un PDI de 2,45. La resina disuelta en estireno tuvo una viscosidad de 0,9 Pa.s a 23 ºC.

Síntesis de la resina D de poliéster que contiene isosorbida

1942 g de dimetiltereftalato, 2073 g de 1,4-butilendiol y 291 g de isosorbida se introdujeron en el matraz de vidrio de fondo redondo de 6 litros, equipado con entrada de nitrógeno, columna de Vigreaux y agitador mecánico. El reactor se purgó con nitrógeno y después se añadieron 2,01 g de butóxido de titanio (IV). La temperatura se elevó lentamente a 135 °C durante 1 hora, luego se elevó lentamente a 200 °C durante 1 hora y luego se mantuvo la temperatura a 200 °C durante 30 minutos. A continuación, la temperatura se aumentó a 250 °C durante 1,5 h y se mantuvo a 250 °C durante 2 h, después de lo cual se obtuvo una viscosidad de fusión de 0,55 Pa.s a 210 °C. Después de lo cual, la resina sólida con un punto de fusión de 200 °C se dejó enfriar a temperatura ambiente. Esta resina sólida no se disolvió en estireno o metacrilato de metilo o metacrilato de butilo, ni en mezclas de resina de poliéster insaturado o resina de viniléster con estos diluyentes reactivos.

Resina E

Además de las resinas descritas anteriormente, también Palapreg H2681-01 (DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza), un poliéster saturado con un M_n de 1900 Dalton, que generalmente puede ser utilizado como aditivo LPA, se evaluó con fines comparativos.

Síntesis de una resina de poliéster que contiene ácido isoftálico bimodal por extensión de la cadena (resina F) análoga al aditivo de bajo perfil n.° 1 del documento WO97/28211

Un matraz de vidrio de fondo redondo de 6 litros, equipado con entrada de nitrógeno, columna de Vigreaux y agitador mecánico, se cargaron con 2448 g de ácido isoftálico, 239 g de ácido adípico, 885 g de 2-metil 1,3-propanodiol, 435 g de dietilenglicol, 112 g de etanodiol y 261 g de polietilenglicol 400. El matraz se purgó con nitrógeno y luego se calentó lentamente a 225 °C con una manta de calentamiento eléctrico controlada por el controlador programable de tiempo/temperatura. La temperatura se mantuvo durante aproximadamente 10 horas a 225 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez igual a 26 mg de KOH/g.

Después de que esa temperatura se redujera a 170 °C y se introdujeron 197 g de bisfenol-A diglicidiléter en el reactor y se llevó a cabo la reacción de extensión de la cadena durante 45 minutos hasta alcanzar un índice de acidez de 10,9 mg de KOH/g. Después de eso, la temperatura se redujo a 140 °C y se agregaron 1,6 g de *terc*-butil catecol y 3200 g de estireno. La mezcla se agitó durante 5 h para homogeneizarse completamente. El peso molecular promedio en número (M_n) de la resina fue de 4800 Dalton con un PDI de 2,3. La resina disuelta en estireno tuvo una viscosidad de 0,6 Pa.s a 23 ºC.

Preparación de la formulación de SMC

Las formulaciones de SMC se prepararon de la siguiente manera: se mezclaron 30 partes de la solución de poliéster

saturado en estireno como LPA, 60 partes de Palapreg P 18-03 (resina de poliéster insaturado en estireno, DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza), 10 partes de Palapreg H 1080-01 (PVAc en estireno, DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza), 5 partes de estireno (BASF), 1 parte de Trigonox 117 (Akzo nobel, agente de curado) 200 partes de Milicarb (Omya UK, Carga), 2,2 partes de Byk W9010 (BYK Chemie, reductor de viscosidad) y 2,5 partes de Luvatol MK35 (Lehmann & Voss, Alemania, agente espesante). A esta mezcla se le añadió un 28 % en peso de fibra de vidrio (P204, 26 mm, OCV, Francia).

Las formulaciones se moldearon y curaron en el molde (100 bar, 180 segundos, 145 °C (mitad del molde de la matriz)/150 °C (mitad del molde de la matriz). Después del curado se evaluaron las propiedades superficiales y mecánicas. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 propiedades de las piezas moldeadas

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Exp. comp. A	Exp. comp. B	Exp. comp. C	Exp. comp. D
Resinas de poliéster saturado	A	B	E	C	D	F
M_n de la resina de poliéster saturado (Dalton)	2100	2100	1900	1400	desconocido	4800
Solubilidad en estireno	+	+	+	+	-	+
Contracción (%)	-0,057	-0,069	-0,089	0,016	-	0,031
Ondulación a largo plazo (LTW por sus siglas en inglés)	2,5	3	2	3,5	-	4
Ondulación a corto plazo (STW por sus siglas en inglés)	3	3	2	6	-	5
Impresión a través de fibra	3	3	2	5	-	4,5
Homogeneidad	2,5	3	2	3	-	3,5
Brillo	2,5	2,5	2	4	-	3,5
Defectos	ninguno	ninguno	ninguno	Áreas de Mat Ampollas	-	Ninguno
Clasificación general de la calidad de la superficie	Buena (clase A)	Buena (clase A)	Buena (clase A)	Mala		Moderada (perfil bajo)
Resistencia a la flexión [N/mm^2]	129,30	141,10	113,30	154,70	-	170,8
Módulo E [kN/mm^2]	9,5	10,3	7,7	10,1		10,3

De esta tabla es evidente que el polímero que contiene componentes básicos de isosorbida debe poder disolverse en el diluyente reactivo (experimento comparativo C), ya que de lo contrario la mezcla no se puede utilizar para la preparación de piezas moldeadas homogéneas.

Además, el peso molecular M_n del polímero que contiene isosorbida debe ser > 1400 (experimento comparativo B) ya que de lo contrario se obtiene una superficie muy pobre. La comparación del experimento comparativo A con los ejemplos 1 y 2 muestra claramente la mejora de las propiedades mecánicas como se ilustra en la resistencia a la flexión y el módulo E, mientras se mantiene la calidad de la superficie (todas tienen clasificación de clase A).

La comparación de los ejemplos 1 y 2 muestra el efecto beneficioso adicional sobre las propiedades mecánicas cuando se emplea un poliéster que contiene isosorbida bimodal.

La comparación del experimento comparativo D con el experimento comparativo A muestra que se pueden obtener propiedades mecánicas mejoradas utilizando poliésteres saturados específicos que no contienen componentes básicos de isosorbida, sin embargo, la calidad de la superficie empeora.

Cabe señalar que de las resinas probadas en un SMC (resinas A, B, C, E y F), solo la resina F tiene propiedades mecánicas suficientes para permitir el ensayo de tracción.

Además, el desmoldeo (eliminación del molde) de las piezas moldeadas obtenidas en los ejemplos 1 y 2 fue mucho más fácil en comparación con el desmoldeo de las piezas moldeadas obtenidas en los experimentos comparativos A, B y D.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que comprende (a) una resina de poliéster insaturado y/o una resina de viniléster, (b) un diluyente reactivo y (c) un polímero saturado soluble en el diluyente reactivo, en donde soluble significa una solubilidad de al menos 10 g de polímero saturado por litro de diluyente reactivo a 23 °C y presión atmosférica, **caracterizada por que** el polímero saturado es un poliéster saturado que comprende componentes básicos de isosorbida, otros componentes básicos de diol y componentes básicos de ácido dicarboxílico alifático saturado, en donde la cantidad molar de isosorbida en relación con la cantidad molar de ácidos dicarboxílicos alifáticos es de 1:10 a 10:1 y cuyo poliéster saturado tiene un peso molecular promedio en número M_n de al menos 1500 Dalton, según lo determinado por el método de medición descrito en la descripción.

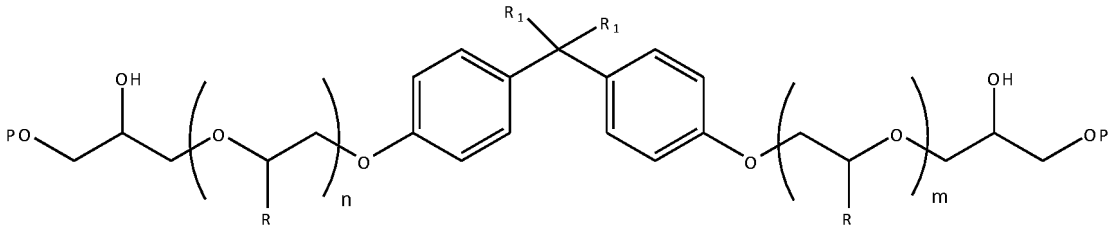
2. Una composición de resina según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el ácido dicarboxílico alifático saturado tiene la siguiente fórmula HOOC-$(CH_2)_x$-COOH, y x es un número entero de 1 a 20.

3. Una composición de resina según la reivindicación 2, **caracterizada por que** x es 4.

4. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizada por que** la composición de resina comprende una resina de poliéster insaturado.

5. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizada por que** el polímero saturado tiene una distribución de peso molecular bimodal obtenida por extensión de cadena.

6. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizada por que** la composición comprende un polímero saturado que tiene la siguiente estructura



en la que R, R_1=H o CH_3; n, m es un número entero de 0 a 20 y P = polímero que contiene componentes básicos de isosorbida.

7. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizada por que** la composición comprende del 10 al 70 % en peso de componente (a), del 5 al 50 % en peso del componente (b) y del 2 al 70 % en peso del componente (c) (por el cual la cantidad total de (a), (b) y (c) se considera 100 % en peso).

8. Procedimiento para curar de forma radical una resina de poliéster insaturado y/o una composición de resina de viniléster según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado por que** el proceso comprende (i) combinar la resina de poliéster insaturado y/o la composición de resina de viniléster con un iniciador de radicales y luego (ii) curar radicalmente la composición de resina.

9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** el curado se efectúa mediante moldeo por compresión.

10. Una pieza curada obtenida por el proceso de acuerdo con la reivindicación 8 o 9.