

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 954**

51 Int. Cl.:

C08G 63/47 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C09D 167/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2011 PCT/US2011/024970**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011 WO11106212**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2011 E 11707248 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 2539387**

54 Título: **Compuestos que contienen vinilo y procesos para la fabricación de los mismos**

30 Prioridad:

10.02.2011 US 201113024547

24.02.2010 US 307489 P

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

21.02.2020

73 Titular/es:

REICHHOLD LLC 2 (100.0%)

P.O. Box 13582

Research Triangle Park, North Carolina 27709-3583, US

72 Inventor/es:

NAVA, HILDEBERTO y

LIU, YONGNING

74 Agente/Representante:

RIZZO , Sergio

ES 2 743 954 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

Compuestos que contienen vinilo y procesos para la fabricación de los mismos

Campo de la invención

5 [0001] La presente invención hace referencia en general a procesos para preparar compuestos que tengan funcionalidad de vinilo.

Estado de la técnica

10 [0002] La reducción de las emisiones de estireno sigue siendo una cuestión clave en los procesos de molde abierto que utilizan materiales que contienen estireno, como poliésteres no saturados, ésteres de vinilo y otras resinas termoestables. Una de las mayores áreas de aplicación es el proceso de molde abierto, particularmente, el moldeo manual, el moldeo por proyección, la fundición sin refuerzo, los revestimientos gelatinosos, el enrollado de filamentos y similares. Sin embargo, las nuevas preocupaciones medioambientales exigen un mejor control de las emisiones de compuestos orgánicos en el medioambiente. Esto está incitando a la industria del polímero a encontrar maneras de desarrollar tecnologías que puedan proporcionar menos riesgos potenciales a los trabajadores que están en contacto con las resinas termoestables. Al mismo tiempo, el mercado requiere que los productos nuevos tengan un aumento mínimo en el coste de comercialización y no comprometan la reactividad de las resinas. Es importante que todos los materiales tengan también una buena compatibilidad con todos los componentes de las mezclas. Las viscosidades deben permanecer dentro de un rango aceptable para que el vertido o la pulverización no se vean comprometidas. También se necesita mantener la humedad del vidrio o de los rellenos y las propiedades físicas deben ser similares o mejores que las de los materiales estándar utilizados actualmente.

15 [0003] Se han propuesto varios métodos como posibles maneras de reducir el estireno para minimizar las emisiones de monómero durante el proceso de curado de los poliésteres no saturados o ésteres de vinilo. Un método común es la sustitución del estireno por otro diluyente reactivo que pueda producir menos emisiones durante el curado. Esta estrategia puede llevar a sistemas con una reactividad más lenta, un curado incompleto y mayores costes. La reducción de la cantidad de estireno o de diluyente radioactivo se ha utilizado como un intento para reducir las emisiones. Sin embargo, esta estrategia lleva a mayores viscosidades, dificultando el moldeo manual, el enrollado o la pulverización de las resinas.

20 [0004] Otra estrategia incluye la preparación de polímeros de bajo peso molecular. Los polímeros con bajo peso molecular son más solubles en estireno u otros diluyentes reactivos produciendo viscosidades más bajas y, por lo tanto, requiriendo una menor cantidad de diluyentes. Los problemas relacionados con los sistemas termoestables de bajo peso molecular son que las propiedades físicas resultantes de los productos finales están a menudo comprometidas. En general, los productos tienen normalmente un rendimiento inferior en comparación con los componentes con un mayor peso molecular.

25 [0005] Otra estrategia común utilizada también en la reducción de las emisiones de estireno es añadir ceras a las resinas termoestables. Las ceras limitan la eliminación de vapores diluyentes durante el curado; sin embargo, uno de los problemas de esta estrategia es que hay poco enlace interlaminar.

30 [0006] La esterificación del hidroxilo que contiene policondensados con ácidos carboxílicos no saturados se ha vuelto cada vez más interesante comercialmente como resinas de recubrimiento y otros materiales de recubrimiento, debido a su ausencia de disolventes y a su fácil procesabilidad. Estos ésteres son ésteres de ácido metacrílico basados en alcoholes polihídricos y oligoésteres formados a partir de alcoholes polihídricos reaccionados con ácidos polifuncionales o anhídridos. Su área de aplicación es principalmente en composiciones de recubrimiento curables mediante radiación UV o haz electrónico. Un método preferido de preparación de metacrilatos es la esterificación directa de los aligolcoholes polihídricos con ácido acrílico o metacrílico en presencia de un catalizador de esterificación, de un disolvente que se forma y de una mezcla azeotrópica con un agente que arrastra el agua. Las temperaturas normales de la reacción pueden variar desde 90° a 150°. Las altas temperaturas de reacción requieren una gran cantidad de inhibidores para conseguir un buen rendimiento de los productos de esterificación y para suprimir eficazmente la polimerización de los ésteres de ácido metacrílico. Además de añadir un inhibidor, se necesita añadir un flujo de aire para mantener los inhibidores activos y evitar la polimerización de los intermedios de metacrilato. Los inhibidores de polimerización en combinación con el aire y las altas temperaturas generan un fuerte color en la mezcla de la reacción, lo que dificulta preparar materiales con un color débil. Los productos finales oscuros necesitan lavarse con compuestos que eliminen el color, lo que consume mucho tiempo, reduce el rendimiento del éster, aumenta la necesidad de disolventes como agentes que contienen agua, los cuales tienen que destilarse otra vez, y además lleva a un nivel alto de contaminación y aguas residuales.

35 [0007] Las referencias de la técnica anterior ejemplares incluyen las patentes estadounidenses núm. 5,874,503 y 4,546,142 y describen el uso de ceras con una variedad de resinas de poliéster no saturadas. Esta cera está predispuesta en la resina y durante el proceso de curado, la cera forma una película delgada en los laminados preparados. La película de cera actúa como una barrera que evita que el estireno se evapore en el momento de

curado de las láminas. Una desventaja del uso de ceras es que la cera se separa de la resina cuando la mezcla de resina está expuesta a temperaturas frías, volviéndose ineficaz en el momento de curado de los sistemas compuestos.

5 **[0008]** Las patentes estadounidenses núm. 5,393,830, 5,492,668 y 5,501,830 proponen resinas laminadas que emplean una cantidad reducida de estireno para cumplir con un nivel de emisión volátil especificado según estándares de prueba. Las mezclas de resina descritas incluyen resina de poliéster, dimetacrilato de etilenglicol, viniltolueno, metacrilato de ciclohexilo y dimetilacrilato de bisfenol. Las composiciones requieren diluyentes de alto coste y tienen una mayor dificultad en humedecer las fibras.

10 **[0009]** La patente estadounidense núm. 6,468,662 describe el uso de un epoxiacrilato con bajo peso molecular en combinación con una cantidad reducida de estireno y monómeros de metacrilato. La humectación de la fibra de vidrio mejora, pero el coste puede verse comprometido en ciertas aplicaciones.

15 **[0010]** Las patentes estadounidenses núm. 5,118,783 y 6,107,446 y la publicación de patente estadounidense núm. 2004/068088, describe la preparación de poliésteres no saturados con bajo peso molecular. Como ya se ha mencionado anteriormente, las resinas con bajo peso molecular y bajo contenido de estireno pueden comprometer a las propiedades físicas de los materiales curados resultantes.

20 **[0011]** Otras estrategias para controlar el peso molecular y añadir reactividad a las moléculas son el recubrimiento final de los polímeros con monómeros no saturados. Las patentes estadounidenses núm. 5.096.938 y 6.150.458 describen el recubrimiento final de los polioles poliéster con ácido metacrílico o sus ésteres alquilos. Se propone una estrategia diferente en la patente estadounidense núm. 5,373,058 y 5,747,607, donde se utiliza el glicidil metacrilato para reaccionar con poliésteres que contienen grupos ácidos finales.

25 **[0012]** Las publicaciones de patentes estadounidenses núm. 2004/00776830 y 2007/0179250 proponen la preparación de poliésteres polioles saturados con bajo peso molecular recubiertos al final con al menos un ácido metacrílico. El proceso de esterificación requiere una gran cantidad de inhibidores y aire durante el proceso que lleva a los productos oscuros. Para obtener buenas propiedades físicas, los intermediarios de metacrilato se mezclan con estireno.

30 **[0013]** La patente estadounidense núm. 6,153,788 describe la preparación de alcoholes monohídricos y polihídricos y poliésteres reaccionados con grupos finales de metacrilato. La esterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación, inhibidores fenólicos, un disolvente para ayudar de manera azeotrópica a eliminar el agua generada, el aire que pasa a través del medio de reacción y un epoxi monofuncional para neutralizar la mezcla. Se informa de las altas viscosidades del intermedio de acrilato de poliéster.

35 **[0014]** La patente estadounidense núm. 6,458,991 propone la preparación de hidroxilo que contiene intermedios polifuncionales esterificados con ácido acrílico o metacrílico en presencia de un catalizador de esterificación, ácido hipofosforoso, un sulfato de cobre, un disolvente y un flujo de aire que pasa a través de la mezcla. Se realiza la neutralización del ácido utilizando óxido de calcio y sulfuro de sodio. Se encuentran problemas en el proceso que elimina completamente el óxido de calcio y que contiene sulfuro de sodio residual que previene la reticulación del intermedio de acrilato bajo temperatura ambiente en condiciones de curado.

40 **[0015]** Las patentes estadounidenses núm. 6,063,957, 6,150,458 y 5,821,383 describen el hidroxilo que contiene alcoholes polifuncionales, ácido acrílico esterificado, un catalizador de esterificación, un solvente, inhibidores fenólicos, antioxidantes en presencia de aire. Las aminas se utilizan para eliminar el catalizador y el ácido residual. Es común observar que las aminas en presencia de aire y temperatura se oxidan aumentando de esta manera el color de las mezclas.

45 **[0016]** La patente estadounidense núm. 6,268,467 describe resinas de poliéster no saturadas para aplicaciones de revestimiento gelatinoso que tienen un número medio de peso molecular de 700-2500 y un peso medio de 2600 a 6000. Las resinas se disuelven en un contenido de estireno que varía de 28 % a 35 %. Se añade el bajo contenido en estireno para minimizar el problema con emisiones orgánicas volátiles (COV).

[0017] La publicación de patente estadounidense núm. 2009/0022998 describe un poliéster no saturado para aplicaciones de revestimiento gelatinoso que contienen estireno en una concentración tan baja como un 28 %. El bajo contenido en estireno se añade al control de emisiones COV.

50 **[0018]** La publicación de patente núm. 2009/076218 describe poliésteres no saturados para aplicaciones de revestimiento gelatinoso con recubrimiento final de glicidil metacrilato que contiene un número medio de peso molecular de aproximadamente 500 a 2500. Las referencias proponen que, si el peso molecular es menos de 560, el curado y las propiedades de revestimiento gelatinoso serán pobres. Además, si el peso molecular es mayor de aproximadamente 2500, la resina resultante tendrá una alta viscosidad y no podrá utilizarse para hacer un revestimiento gelatinoso bajo en COV. La referencia propone un contenido de estireno de hasta un 30 % en combinación con diacrilato 1,6-hexanodiol de un 30 por ciento. EP0054105 describe un proceso para producir acrilatos de poliéster. Sin embargo, no hay descripción específica del uso de nitrógeno o de la realización de ninguna reacción en una atmósfera de nitrógeno.

[0019] En ese punto, sin embargo, permanece una necesidad en la técnica para abordar los diversos problemas mencionados anteriormente en la producción de compuestos que contienen vinilo. Específicamente, sería ventajoso minimizar el color de los materiales resultantes, obtener productos con una alta reactividad que puedan someterse a una reticulación a temperatura ambiente y proporcionar también un proceso que no requiera los pasos extra a menudo requeridos en la formación de compuestos que contienen vinilo tales como, por ejemplo, extracción, separación, filtración y/o lavado. Tal proceso podría utilizarse ventajosamente en la preparación de revestimientos gelatinosos, y aplicarse en otras aplicaciones como, por ejemplo, moldeo en láminas, compuesto SMC de resinas, resinas para fundir, resinas de curado UV y adhesivos, resinas de pultrusión, resinas resistentes a la corrosión, resinas ignífugas, resinas de bajo o ningún contenido en estireno, devanado de filamentos, moldeo manual, moldeo por transferencia de resina, preimpregnación, resinas de recubrimiento y similares.

Sumario de la invención

[0020] La presente invención proporciona un proceso para la formación de compuestos que contienen vinilo según las reivindicaciones 1-8. Tal proceso elimina la necesidad de los múltiples pasos de los procesos de la técnica anterior y proporciona compuestos que contienen vinilo con un color débil. Tal sistema de resina está considerablemente libre de contaminantes del aire peligrosos y/o tiene una cantidad mínima de disolvente reactivo como estireno o metacrilatos polifuncionales.

[0021] En un ejemplo de forma de realización, la presente invención proporciona un proceso para preparar compuestos que contengan vinilo utilizados, por ejemplo, en revestimientos gelatinosos que tengan un bajo peso molecular, baja viscosidad y grupos reactivos dentro de la molécula.

[0022] El proceso para la formación de compuestos que contienen vinilo comprende los pasos de: a) reacción en una atmósfera de nitrógeno de un ácido dicarboxílico y/o anhídrido y de un alcohol polifuncional para proporcionar un poliéster que contiene hidroxilo; b) reacción del poliéster que contiene hidroxilo con un ácido orgánico que contiene vinilo en presencia de un catalizador de esterificación, un inhibidor de polimerización y un agente azeotrópico; y c) reacción del intermedio esterificado funcional de vinilo, catalizador de esterificación residual y ácido orgánico que contiene vinilo residual con un epoxi para proporcionar el compuesto que contiene vinilo.

Breve descripción de los dibujos

[0023]

La figura 1 es una comparación gráfica entre la viscosidad y el tiempo a temperatura ambiente y a 65 °C durante 60 días.

La figura 2 es una comparación gráfica entre el peso molecular y el tiempo a temperatura ambiente y a 65 °C durante 60 días.

La figura 3 es una comparación gráfica entre el color APHA y el tiempo a temperatura ambiente y a 65 °C durante 60 días.

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

[0024] Los anteriores y otros aspectos de la presente invención se describirán más detalladamente con respecto a la descripción y metodologías proporcionadas en el presente documento. Además, estas formas de realización se proporcionan de manera que esta descripción sea rigurosa y completa, y transmitirá completamente el alcance de la invención a los expertos en la materia.

[0025] La terminología utilizada en la descripción de la invención en el presente documento es con el fin de describir solamente formas de realización particulares y no tiene la intención de limitar la invención. Tal y como se utiliza en la descripción de las formas de realización de la invención y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares «un», «una» y «el», «la» tienen la intención de incluir también a las formas plurales, a no ser que el contexto indique claramente lo contrario. Asimismo, tal y como se utiliza en el presente documento, «y/o» se refiere y abarca todas y cada una de las combinaciones posibles de uno o más de los elementos asociados mencionados.

[0026] Se entenderá además que los términos «comprende» y/o «comprendiendo», cuando se utilizan en esta memoria, especifican la presencia de las características, números enteros, pasos, operaciones, elementos, y/o componentes expresados, pero no excluyen la presencia o incorporación de una o más características, números enteros, pasos, operaciones, elementos, componentes, y/o grupos de los mismos. A menos que se defina lo contrario, todos los términos, incluyendo términos técnicos y científicos utilizados en la descripción, tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un experto en la materia a la que pertenece esta invención.

[0027] El término «consiste esencialmente en (y variantes gramaticales), tal y como se aplica a los métodos de esta invención, significa que los métodos o composiciones pueden contener pasos adicionales siempre y cuando los pasos adicionales o los componentes no alteren materialmente la(s) característica(s) básica(s) e innovadora(s) de la presente invención.

[0028] El término «consiste en» excluye cualquier paso adicional que no esté especificado en la reivindicación.

[0029] Como un experto en la materia puede apreciar, los parámetros descritos en el presente documento pueden variar en gran medida dependiendo del proceso, formulación y/o aparato además de las propiedades deseadas del producto final.

5 **[0030]** En el presente documento se describe un proceso para preparar componentes que contienen vinilo. El proceso descrito anteriormente incluye una reacción en o bajo una atmósfera de nitrógeno, un ácido dicarboxílico y/o anhídrido, y un alcohol polihídrico para proporcionar un poliéster que contenga hidroxilo. El poliéster que contiene hidroxilo se hace reaccionar con un ácido orgánico que contiene vinilo en presencia de un catalizador de esterificación, un inhibidor de polimerización y un agente azeotrópico. Después, la reacción continuó utilizando un catalizador de esterificación residual y un ácido orgánico que contiene vinilo residual y reaccionando con un epoxi
10 para proporcionar el compuesto que contiene vinilo.

[0031] Los poliésteres que contienen hidrógeno, que normalmente tienen un peso molecular bajo, se preparan mediante la condensación de ácido dicarboxílico o anhídridos con alcoholes polihídricos bajo una atmósfera de nitrógeno. Los anhídridos que pueden utilizarse en la fabricación de un poliéster son preferiblemente cíclicos o acíclicos, saturados o no saturados. Un anhídrido «cíclico» contiene la funcionalidad del anhídrido dentro de un anillo, como en el anhídrido ftálico y el anhídrido maleico. Los anhídridos «saturados» no contienen insaturación etilénica, aunque pueden contener anillos aromáticos. El anhídrido ftálico y el anhídrido succínico son ejemplos de anhídridos saturados. Los anhídridos «no saturados» contienen insaturación etilénica. Esta insaturación se incorpora normalmente en el poliéster, y puede utilizarse para reticulaciones. Los ejemplos incluyen anhídrido maleico y anhídrido itacónico.

20 **[0032]** Los ejemplos específicos de anhídridos aptos incluyen, pero no se limitan a, anhídrido propiónico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido succínico, anhídrido tetrahydroftálico, anhídrido hexahydroftálico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico, y derivados sustituidos por arilos, alquilos, y halógenos de los anteriores. Pueden utilizarse mezclas de estos anhídridos. La selección de las cantidades de poliéster y anhídrido que pueden utilizarse pueden determinarse por un experto en la materia dependiendo del uso final, y pueden depender, por ejemplo, de los tipos de propiedades físicas o el grado de reticulación apropiado para tal uso.

[0033] Algunos ejemplos específicos de ácidos dicarboxílicos incluyen, pero no se limitan a, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido dicarboxílico ciclohexano, anhídrido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azeálico, ácido malónico, ácidos succínicos alquilenos como ácido n-dodecenilsuccínico, ácido dodecilsuccínico, ácido octadecilsuccínico, y los anhídridos del mismo. Los ésteres alquilos inferiores de cualquiera de los anteriores también puede utilizarse. Las mezclas de cualquiera de las mencionados anteriormente son aptas.

35 Asimismo, pueden utilizarse los ácidos polibásicos o los anhídridos de los mismos que tengan al menos tres grupos de ácido carboxílico. Tales compuestos incluyen ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4-ciclohexanotricarboxílico, ácido 2,5,7-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,4-naftalenotricarboxílico, ácido 1,3,4-butanotricarboxílico, ácido 1,2,5-hexanotricarboxílico, 1,3-dicarbóxil-2-metil-2-carboximetilpropano, tetra(carboximetil)metano, ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, y mezclas de los mismos.

[0034] Se puede utilizar un amplio rango de alcoholes polifuncionales en el método de la invención, cuya selección puede determinarse por un experto en la materia. Se prefiere que estos alcoholes tengan puntos de ebullición lo suficientemente altos como para que ellos mismos y sus ésteres correspondientes formados no se volatilicen y se pierdan bajo la condición de reacción. A modo de ejemplo, se pueden utilizar en la invención los polioles que contienen dos o más carbonos y los alcoholes que contienen al menos dos o más grupos hidroxilos que tienen puntos de ebullición lo suficientemente altos. Los alcoholes pueden incluir, pero no se limitan a, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, dibromoneopentildioli, politetrametilenoglicol, 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metilpropanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentadiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, bisfenol A
45 etoxihidrogenado, 1,4-ciclohexanodimetanol, sorbitol, 1,2,3,6-hexatetrol, 1,4-sorbitol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sacarosa, 1,2,4-butanotriol, 1,2,5-pentanotriol, glicerol, 2-metilpropanotriol, 2-metil-1,2,4-butanotriol, trimetiloetano, trimetilopropano, 1,3,5-trihidroxietilbenceno, politetrahydrofurano, óxido de polietileno y polióxido de propileno. Los fenoles hidroxialquilos también pueden contener y pueden utilizarse como hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, donde el grado de etoxilación o propoxilación puede ser de 1 a 20 unidades de repetición. Algunos ejemplos de algunos fenoles polihídricos útiles, los cuales están hidroxialcoxilados, incluyen, catecol, resorcinol, intermedios de bisfenol, y similares. Otros alcoholes alquilos o arilos pueden incluirse junto con las mezclas de cualquiera de los mencionados anteriormente.

[0035] El poliéster que contiene hidroxilo resultante se hace reaccionar con un ácido orgánico que contiene vinilo en presencia de un catalizador de esterificación, un inhibidor de polimerización y un agente azeotrópico para proporcionar un intermedio esterificado. Un agente azeotrópico está presente para facilitar la eliminación del agua generada durante esta reacción. El ácido orgánico está presente en un exceso molar en relación con el alcohol y llevando la reacción bajo condiciones inertes de nitrógeno hasta su neutralización. Durante esta reacción, el intermedio esterificado y/o el agente azeotrópico pueden servir como un diluyente de la reacción. La reacción entre el epoxi, el ácido orgánico no reaccionado, y el exceso de catalizador de esterificación forma un compuesto que
60 contiene vinilo. Preferiblemente, el ácido orgánico no reaccionado y el exceso del catalizador de ácido de esterificación se consumen completamente en el proceso de la invención.

[0036] El ácido orgánico que se utilice se puede seleccionar a partir de cualquier cantidad de ácidos que se utilicen en las reacciones de esterificación. Normalmente, se pueden utilizar los ácidos que tienen al menos dos o más átomos de carbono y de oxígeno. Algunos ejemplos de estos ácidos incluyen, pero no se limitan a, ácidos halogenados acrílicos o metacrílicos, ácido cinámico y ácido crotonico, además de las mezclas de los anteriores.

5 También pueden utilizarse los semiésteres de acrilato o metacrilato hidroxialquilo de los ácidos dicarboxílicos tal y como se han descrito, y particularmente aquellos que tienen de dos a seis átomos de carbono. Algunos ejemplos de estos compuestos se describen en la patente estadounidense núm. 3.367.992: El ácido orgánico y el alcohol se pueden seleccionar en diversas cantidades relacionadas entre sí. Preferiblemente, estos materiales se utilizan de manera que el índice equivalente del peso del ácido orgánico y el alcohol varíe de 1:1 a 10: 1.

10 **[0037]** Cualquier cantidad de los catalizadores de ácido de esterificación puede utilizarse para los fines de la invención. Los catalizadores de ácido incluyen, pero no se limitan a, ácidos próticos fuertes y ácidos de Lewis. Algunos ejemplos de ácidos de Lewis son ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácidos sulfónicos alquilo, ácido 2-metil-1-fenol-4-sulfónico, ácidos sulfónicos alquilbencenos y mezclas de los mismos. Se prefiere la utilización del ácido toluensulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido xilenosulfónico, y ácido metanosulfónico. En general, se

15 prefiere la utilización de catalizadores de ácido que contienen sulfuro. También pueden utilizarse las mezclas de cualquiera de los anteriores.

[0038] Pueden utilizarse diversas cantidades de catalizador. Preferiblemente, el catalizador oscila entre un 0,1 y 5 por ciento basado en el peso de los reactivos, y más preferiblemente de un 0,5 a 2 por ciento en peso.

20 **[0039]** Los inhibidores de polimerización también pueden incluirse en la mezcla de polimerización como trifenolantimonio, fenotiazina, fenol, 2,6-di-ter-butil-4-metil fenol, hidroquinona (HQ), tolu-hidroquinona (THQ), bisfenol A (BPA), naftoquinona (NQ), p-benzoquinona (p-BQ), butilhidroxitolueno (BHT), hidroquinona monometiléter (HQMME), 4-etoxifenol, 4-propoxifenol, e isómeros propilos de los mismos, butil monoterciario hidroquinona (MTBHQ), butilditerciario hidroquinona (DTBHQ), butil terciario catecol (TBC), 1,2-dihidroxibenceno, 2,5-diclorhidroquinona, 2-acetilhidroquinona, 1,4-dimercaptobenceno, 2,3,5-trimetilhidroquinona, 2-aminofenol, 2-

25 N,N,-dimetilaminofenol, catecol, 2,3-dihidroxiacetofenona, pirogalol, 2-metiliofenol. Otros fenoles sustituidos y no sustituidos y las mezclas de los anteriores.

[0040] Como se ha mencionado, se emplea un agente azeotrópico para facilitar la eliminación del agua generada durante la reacción entre el ácido orgánico y el alcohol. Preferiblemente, se utiliza un agente azeotrópico orgánico inerte. Algunos ejemplos del agente azeotrópico incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como benceno, tolueno, xileno, hexano y ciclohexano. Pueden utilizarse las mezclas de estos disolventes. En general, es preferible emplear disolventes que tengan un punto de ebullición que oscile entre 70 °C y 150 °C.

30

[0041] El agente azeotrópico puede utilizarse en cantidades variadas. En una forma de realización, se utiliza el agente azeotrópico en una cantidad que oscila entre un 5 y un 50 por ciento aproximadamente basada en el peso de la mezcla de la reacción total. Como alternativa, se utiliza el agente azeotrópico en una cantidad que oscila

35 entre un 10 y 30 por ciento por peso.

[0042] La esterificación se lleva a cabo bajo nitrógeno y en una presión atmosférica, subatmosférica o reducida, cuya selección es conocida por un experto en la materia.

40 **[0043]** Se puede utilizar cualquier cantidad de epoxis para los fines de la invención. Normalmente, se utilizan poliepóxidos. Preferiblemente, los poliepóxidos son glicidil metacrilato, glicidil poliéteres de ambos alcoholes polhídricos y fenoles polhídricos, resinas epoxi ignífugas a base de tetrabromo bisfenol A, epoxi novolaca, ácidos grasos epoxidados o ácidos oleicos secantes, dienos epoxidados, ácidos no saturados epoxidados además de poliésteres no saturados epoxidados. Pueden emplearse las mezclas de los anteriores. Los poliepóxidos pueden ser monoméricos o poliméricos. En una forma de realización, los poliepóxidos son éteres glicidílicos de alcoholes polhídricos o fenoles polhídricos que presentan pesos equivalentes por grupos epóxidos que oscilan entre 150 y

45 1500, de manera alternativa entre 150 y 1000.

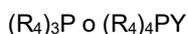
[0044] El componente epoxi puede utilizarse en cantidades variables. Como ejemplo, un epoxi puede reaccionar con un ácido en una proporción de alrededor de 1 equivalente de epoxi por cada equivalente de ácido. El término «ácido» en la frase anterior abarca el exceso de catalizador de esterificación y el ácido orgánico no reaccionado. En una forma de realización, las proporciones de equivalentes pueden oscilar entre 0,8:1 y 1,2:1. Al completarse la reacción entre el ácido orgánico y el alcohol, la mezcla de la reacción resultante contiene normalmente productos que contienen éster, ácido orgánico no reaccionado, un catalizador de ácido de esterificación y un agente azeotrópico. El reactor después se carga con el epoxi para reaccionar con el ácido orgánico en exceso y el catalizador. En el momento en el que se emplea un epóxido, se puede utilizar un segundo catalizador de esterificación para catalizar las reacciones entre el epóxido y: (1) ácido orgánico no reaccionado y (2) catalizador

50 de ácido de esterificación. Para este fin se pueden utilizar varios catalizadores. En algunos ejemplos de catalizadores de segunda esterificación se incluyen, pero no se limitan a, sales de organofosfonio y aminas terciarias como 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol. Pueden utilizarse aminas terciarias y sales de amonio cuaternario. En algunos ejemplos se incluyen, pero no se limitan a, cloruro de tetrametilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, hidrogenosulfato de tetrametilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, bromuro de benciltrimetilamonio, hidrogenosulfato de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltributilamonio, bromuro de

60

benciltributilamonio, hidrogenosulfato de benciltributilamonio, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[4.3.0]-nonene(5), 2-metilimidazol, piperidina, morfolina, trietilamina, tributilamina y similares. También pueden emplearse las mezclas de las anteriores.

- 5 **[0045]** Los compuestos que contienen fósforo también pueden utilizarse como un catalizador en el que interviene el epóxido. Algunos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, y pueden tener la fórmula:



donde R4 es un alifático, cicloalifático o grupo aromático que contiene de C4 a C20, y puede ser lineal o ramificado; donde Y es un grupo seleccionado a partir de cloro, bromo, flúor, yodo, acetato o bicarbonato.

- 10 **[0046]** Las mezclas formadas como un resultado de la invención también pueden combinarse con materiales que sean bien conocidos por un experto en la materia. Los ejemplos de estos materiales incluyen, por ejemplo, ceras, rellenos, agentes de baja reducción y pigmentos. También se pueden utilizar algunos refuerzos como, por ejemplo, fibra de vidrio y fibra de carbono. Los aceleradores que son conocidos en la materia pueden utilizarse en el procesamiento de las resinas e incluyen, por ejemplo, peróxidos y promotores para formar un artículo moldeado o con forma.

- 15 **[0047]** En el caso de que la composición se utilice como un revestimiento gelatinoso y emplee un monómero no saturado etilénicamente como, por ejemplo, un monómero de vinilo, la resina laminadora comprende, a menudo, menos del 15 por ciento en peso de dicho monómero. El empleo de menos del 15 por ciento en peso de un monómero de este tipo puede ser potencialmente ventajoso desde un punto de vista medioambiental en relación con las resinas convencionales. Como se conoce, el riesgo potencial de cualquier monómero depende, frecuentemente, de diversas condiciones de procesamiento relacionadas con, por ejemplo, la temperatura, la presión y la concentración del monómero. Como ejemplo, la OSHA ha sugerido un nivel de exposición al estireno con un tiempo permitido de ocho horas si el peso medio es de 50 ppm. Los monómeros etilénicamente no saturados que pueden incluirse como un diluyente, reactivo, coreactivo o que pueden añadirse posteriormente una vez que se haya completado la polimerización del polímero deseado y/u oligómero, y puede incluir aquellos como, por ejemplo, el estireno y derivados del estireno como a-metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, diviniltolueno, etilestireno, viniltolueno, estireno ter-butil, estirenos monocloro, estirenos dicloro, cloruro de divinilbencilo, fluoroestirenos, tribromoestirenos, tetrabromoestirenos y alquiloestirenos (p. ej.: estireno parametoxi). Otros monómeros que pueden utilizarse incluyen 2-vinilpiridina, 6-vinilpiridina, 2-vinilpirrol, 2-vinilpirrol, 5-vinilpirrol, 2-viniloxazol, 5-viniloxazol, 2-viniltiazol, 5-viniltiazol, 2-vinilimidazol, 5-vinilimidazol, 3-vinilpirazol, 5-vinilpirazol, 3-vinilpiridazina, 6-vinilpiridazina, 3-vinilisoxazol, 3-vinilisotiazol, 2-vinilpirimidina, 4-vinilpirimidina, 6-vinilpirimidina, cualquier vinilpirazina. Otras clases de monómeros de vinilo incluyen también, pero no se limitan a, metacrilatos, monómeros aromáticos de vinilo, haluros de vinilo y ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos. Tal y como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones, por «metacrilato» y por los términos similares se entiende tanto metacrilatos como acrilatos. Algunos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, metacrilatos oxiraniles como metacrilato de 2,3-epoxibutil, metacrilato de 3,4-epoxibutil, metacrilato de 10,11 epoxiundecano, metacrilato de 2,3-epoxiciclohexilo, metacrilato glicídico, metacrilatos hidroxialquilos como metacrilato de 3-hidroxiopropil, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol, metacrilato de 1,10-decanodiol, metacrilatos aminoalquilos como N-metacrilato de 3-dimetilaminopentilo, metacrilato de 3-dibutilaminohexadecilo; ácido metacrílico, nitrillos de ácido metacrílico y demás metacrilatos que contienen nitrógeno como N-(metacrililoietil)disobutylcetamina, N-(metacrililoietoxietil)dihexadecilcetamina, metacriloilamidoacetoniitrilo, 2-metacrililoietilmetilcianamida, metacrilato de cianoetil, metacrilatos de arilo como metacrilato de bencilo o metacrilato de fenilo, donde el residuo acrílico en cada caso puede no sustituirse o sustituirse hasta cuatro veces; metacrilatos que contienen carbonilo como metacrilato de 2-carboxietilo, metacrilato de carboximetilo, metacrilato de oxazolidinietilo, N-(metacrililoixi)formamida, metacrilato de acetona, N-metacriloilmorfolina, N-metacriloil-2-pirrolidina, N-(2-metacrililoixietil)-2-pirrolidina, N-(3-metacrililoixipropil)-2-pirrolidina, N-(2-metilacrililoixipentadecenil)-2-pirrolidina, N-(3-metacrililoixiheptadecenil)-2-pirrolidina; metacrilatos de éteres-alcoholes como metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de viniloixietoxietilo, metacrilato de metoxietoxietilo, metacrilato de 1-butoxiopropilo, metacrilato de 1-metil-(2-viniloxi)etilo, metacrilato de ciclohexiloximetilo, metacrilato de metoximetoxietilo, metacrilato de beciloxiemetilo, metacrilato de furfurilo, metacrilato de 2-butoxiyetilo, metacrilato de 2-etoxietoximetilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de aliloximetilo, metacrilato de 1-etoxibutilo, etoximetilmacrilato; metacrilatos de alcoholes halogenados, como metacrilato de 2,3-dibromopropilo, metacrilato de 4-bromofenilo, metacrilato de 3-dicloro-2-propilo, metacrilato de 2-bromoetilo, metacrilato de 2-yodoetilo, metacrilato de clorometilo; metacrilatos que contienen fósforo, boro y/o silicón como metacrilato de 2-(dimetilfosfato)propilo, metacrilato de 2-(etilfosfito)propilo, metacrilato de dimetilfosfinoetilo, metacrilato de dimetilfosfinometilo, metacrilato de dimetilfosfonoetilo, fosfonato de dimetimacrililo, fosfato de dipropilmacrililo, metacrilato de 2-(dibutilfosfono)etilo, borato de 2,3-butelenmetacrililoietilo, metildietoximetacrililoietoxisilano, metacrilato de dietilfosfatoetilo; metacrilatos que contienen sulfuro como metacrilato de etilsulfonietilo, metacrilato de 4-tiocianatobutilo, metacrilato de etilsulfonietilo, metacrilato de tiocianatometilo, metacrilato de metilsulfonietilo, sulfuro bis(metacrililoietil).

- 60 **[0048]** La composición de revestimiento gelatinoso puede incluir un agente como un compuesto de peróxido orgánico para facilitar el curado de la composición. Se pueden utilizar algunos peróxidos orgánicos a modo de

ejemplo e incluyen, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de metiletilcetona, peróxido de benzoílo, peróxido de acetilacetona, 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroperóxido, peroxibenzoato de tert-butilo, tereftalato de di-tert-butilo, dicumilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-bis(tert-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-bis (tert-butilperoxi) hexeno 3, peróxido de di-tert-butil bis (tert-butilperoxisopropil) benceno, 1,1-di (tert-amilperoxi)-ciclohexano, 1,1-di-(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di-(tert-butilperoxi)-ciclohexano, 2,2-di-(tert-butilperoxi)-butano, valerato de n-butil 4,4-di-(tert-butilperoxi), butirato de etil 3,3-di-(tert-amilperoxi), butirato de etil 3,3-di-(tert-butilperoxi) y similares. También pueden utilizarse las mezclas de cualquiera de los anteriores. El agente se emplea preferiblemente en una cantidad de 1 a 5 por ciento basado en el peso de la resina laminadora; más preferiblemente de 1 a 3 por ciento en peso; y lo más preferible de 1 a 2 por ciento en peso.

10 **[0049]** También se pueden utilizar aceleradores de curado o promotores adecuados, que incluyen, por ejemplo, naftalato de cobalto, octoato de cobalto, N,N-dietilanilina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilacetamida, y N,N-dimetil p-toluidina. Otras sales de litio, potasio, circonio, calcio y cobre. Pueden utilizarse las mezclas de los anteriores. Los aceleradores de curado o promotores en una forma de realización se emplean en cantidades de 0,005 a 1 por ciento en peso, en ocasiones de 0,1 a 0,5 por ciento en peso, y, a menudo, de 0,1 a 0,3 por ciento en peso de la resina.

15 **[0050]** En una forma de realización de esta invención, el iniciador de radical libre es un fotoiniciador y la composición de revestimiento gelatinoso se cura mediante radiación UV. Estos incluyen fotoiniciadores tales como benzofenona, acetofenona y sus derivados, benzoína, éteres de benzoína, tiozantones, compuestos halogenados, oximas, y óxidos de fosfina de acilo. En una forma de realización, los fotoiniciadores no se decoloran cuando se exponen a la luz solar, e incluyen, p. ej., óxidos de acilfosfinas y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropano-1-uno.

20 **[0051]** Algunos aditivos adicionales conocidos por los expertos en la materia pueden emplearse en la composición de resina laminadora de la presente invención, incluyendo, por ejemplo, agentes tixotrópicos, pigmentos, parafinas, ácidos grasos, derivados de ácidos grasos, lubricantes, antioxidantes, agentes desmoldeantes de aire, rellenos y aditivos reductores de tamaño. Se pueden utilizar diferentes porcentajes de estos aditivos en la composición de resina laminadora.

25 **[0052]** Los rellenos utilizados en la invención incluyen carbonato de calcio de diferentes formas y orígenes, sílice de diferentes formas y orígenes, silicatos, dióxidos de silicio de diferentes formas y orígenes, arcillas de diferentes formas y orígenes, feldespato, caolín, circonia, sulfatos de calcio, micas, talcos, maderas en diferentes formas, cristal (molido, plaquetas, esferas, microesferas), plásticos (molido, plaquetas, esferas, microesferas), partículas compuestas de polímero reciclado, metales en diferentes formas, óxidos metálicos o hidróxidos (excepto aquellos que alteran su vida útil o viscosidad), hidruros metálicos o hidratos metálicos, partículas o gránulos de carbono, alúmina, polvo de alúmina, aramida, bronce, negro de humo, carbón (polvo), cristal fibroso, grafito, molibdeno, nailon, orlon, rayón, sílice amorfa y fluorocarburos.

30 **[0053]** Las resinas formadas como resultado de los procesos de la invención pueden emplearse ventajosamente en otras aplicaciones como, por ejemplo, resinas de compuesto de láminas moldeadas (SMC, por sus siglas en inglés), resinas para fundir, resinas de curado UV y adhesivos, resinas de pultrusión, resinas resistentes a la corrosión, resinas ignífugas, resinas de bajo o ningún contenido en estireno, revestimientos gelatinosos, devanado de filamentos, moldeo manual, moldeoado por transferencia de resina, preimpregnación y resinas de recubrimiento.

35 **[0054]** La invención es extremadamente ventajosa en relación con los procesos de la técnica anterior. Por ejemplo, la invención permite la preparación de intermedios metacrílicos de color débil, obtiene unas excelentes propiedades mecánicas sola o en combinación con un nivel reducido de monómero de vinilo no saturado etilénicamente (p. ej., estireno) para emplearse durante el uso de la mezcla de resina, preferiblemente no más del 10 % por ciento basado en el peso de los reactivos.

40 **[0055]** Además, dado que la invención es un proceso relativamente sencillo de dos pasos y de una síntesis en una sola vasija, se puede evitar (esto es eliminar) un número de pasos adicionales del proceso descritos en la técnica anterior relacionados con la extracción, el lavado, la separación y/o la concentración de diferentes materiales, particularmente, el lavado y la separación con solución acuosa para eliminar el exceso de ácido y el catalizador. Los solicitantes creen que esto sería una ventaja de la invención significativa e inesperada, particularmente una mejora significativa en la preparación de intermedios metacrílicos con un color débil mediante el uso de nitrógeno.

45 **[0056]** La presente invención se describirá a continuación de manera más detallada con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos se han proporcionado con el fin de ilustrar y no para interpretarlos como limitativos del alcance de la presente invención.

Ejemplos:

Ejemplo 1

50 **[0057]**

1^{er} paso: En un matraz de cuatro cuellos de 3 litros equipado con un termómetro, un agitador de acero inoxidable, una entrada de nitrógeno y un condensador se colocaron 458 g de neopentilglicol (NPG), 466 g de dietilenglicol

(DEG), 688 g de diácido ciclohexano (CHDA). Estos materiales reaccionan al rociar nitrógeno a 210 °C hasta que se alcance un punto final del primer paso con un número de ácido de 10 o menos.

5 **2º paso:** El reactor se enfría a una temperatura de alrededor de 100 °C y, a continuación, se añaden a los componentes del primer paso mencionados anteriormente 0,48g (200 ppm) de fenotiazina, 0,24 g (100 ppm) de trifenol antimonio, 420 g de tolueno, 757 g de ácido metacrílico, y 9 g de ácido sulfónico metano. La temperatura aumenta gradualmente a 115 °C y se mantiene para destilar azeotrópicamente el agua de la reacción de esterificación. Una vez que la destilación del agua haya disminuido la velocidad o haya parado, se retira el tolueno de la reacción. Se aplica el vacío para eliminar completamente el tolueno.

10 **3er paso:** La temperatura se reduce a 90 °C y se añaden 95 g de epoxi líquido. La temperatura se mantiene entre 90-100 °C durante una hora. El reactor se enfría a 40 °C, el producto se filtra y se transfiere al almacenamiento. La resina obtenida era un líquido transparente y tenía un valor de ácido de 17,8 mg/g, color APHA de 40 y una viscosidad de 260 cps. La resina se identificó como resina «1» en la tabla 1.

Ejemplos 2-11

15 **[0058]** Los compuestos que contienen vinilo en los ejemplos 2-11 se prepararon utilizando el método similar descrito en el Ejemplo 1, excepto que los ratios molares de los reactivos se alteraron en la reacción del primer paso. Los ratios molares de las composiciones para los compuestos que contienen vinilo de los Ejemplos 1-11 se sintetizan en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición (ratio molar)

| Resina# | ISO | THPA | HHPA | CHDA | AA | DDSA | NPG | DEG | TEG | MPDiol |
|---------|-----|------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|--------|
| 1 | | | | 100 | | | 110 | 110 | | |
| 2 | | | 100 | | | | 109 | 109 | | |
| 3 | | | | | 100 | | 109 | 109 | | |
| 4 | | 100 | | | | | 106 | 106 | | |
| 5 | 100 | | | | | | 106 | 106 | | |
| 6 | 70 | 30 | | | | | 106 | 106 | | |
| 7 | 30 | 40 | | | 30 | | | 218 | | |
| 8 | 100 | | | | | | 106 | | | 106 |
| 9 | | 30 | | | 70 | | | 218 | | |
| 10 | 100 | | | | | | | 131 | 87 | |
| 11 | 60 | | | | 24 | 16 | | 218 | | |

- ISO: Ácido isoftálico
- THPA: Anhídrido tetrahidroftálico
- HHPA: Anhídrido hexahidroftálico
- CHDA: Diácido ciclohexano
- AA: Ácido adípico
- DDSA: Anhídrido succínico dodecenilo
- NPG: Neopentilglicol
- DEG: Dietilenglicol
- TEG: Trietilenglicol
- MPDiol: 2-metil-1,3-propanodiol

Análisis de las muestras

20 **[0059]** Las siguientes pruebas se llevaron a cabo utilizando los compuestos que contienen vinilo resultantes. La viscosidad se midió utilizando un viscosímetro Brookfield LV, Spindle #2 a 30 RPM y a 25 °C. El peso molecular (Mw) se midió mediante GPC. El tiempo de gel a temperatura ambiente (RTG, por sus siglas en inglés), el tiempo

total hasta alcanzar el máximo (TTP, por sus siglas en inglés) y el máximo exotérmico (RTP, por sus siglas en inglés) se midieron de la siguiente manera: Se añadieron a unos 100 gramos de resina: 0,15 g de un 12 % de cobalto / 0,25 g DMAA / 100 g de resina, Iniciador: 1,25 g MEKP-9 (Syrgis) /100 g de resina. Los resultados se sintetizan en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de las resinas

| Resina# | AN | Viscosidad (cps) | Color | Mw | RTG (min.) | TTP (min.) | Exo. |
|---------|------|------------------|------------|-----|------------|------------|-------|
| 1 | 17.8 | 260 | APHA: 40 | 764 | 25.7 | 29.7 | 119°C |
| 2 | 23.0 | 250 | APHA: 50 | 583 | 36.7 | 41.2 | 122°C |
| 3 | 18.9 | 75 | APHA: 30 | 717 | 25.5 | 30.7 | 137°C |
| 4 | 23.3 | 265 | Gardner: 3 | 552 | 12.5 | 16.7 | 131°C |
| 5 | 26.2 | 850 | APHA: 55 | 738 | 13.3 | 16.8 | 132°C |
| 6 | 28.2 | 375 | APHA: 55 | 686 | 8.5 | 11.7 | 137°C |
| 7 | 21.9 | 310 | Gardner: 4 | 675 | 14.3 | 18.1 | 131°C |
| 8 | 32.0 | 3300 | Gardner: 3 | 758 | 15.3 | 19.3 | 129°C |
| 9 | 17.5 | 250 | Gardner: 4 | 729 | 15.0 | 18.8 | 133°C |
| 10 | 23.0 | 810 | Gardner: 4 | 791 | 6.5 | 9.8 | 131°C |
| 11 | 20.0 | 480 | Gardner: 4 | 767 | 21.0 | 24.5 | 121°C |

5

Ejemplos 12 y 13

[0060] La resina del ejemplo 6 se seleccionó para realizar pruebas de gel a temperatura ambiente con diferentes promotores. Además, se añadió estireno para observar el comportamiento del curado con el monómero reactivo. La resina del ejemplo 6 se mezcló con un 5 % de estireno y se identifica como el ejemplo 12 en la Tabla 3. La resina del ejemplo 6 se mezcló con un 10 % de estireno y se identifica como el ejemplo 13 en la Tabla 3. Los datos se sintetizan en la Tabla 3.

10

Tabla 3. Gel a temperatura ambiente: 100 g de resina con diferentes promotores

| Ejemplo | Promotor | RTG | TTP | Exo. |
|---------|---|----------|----------|-------|
| 6 | 0,15 g 12 % cobalto | 48.3 min | 53.6 min | 137°C |
| 6 | 0,15 g 12 % cobalto 0,25 g DMAA | 8.5 min | 11.7 min | 137°C |
| 6 | 0,15 g 12 % cobalto 0,3 g octoato de potasio | 35 min | 39.5min | 134°C |
| 6 | 0,15 g 12 % cobalto 0,1 g DMA | 2 min | 5 min | 134°C |
| 12 | 0,15 g 12 % cobalto | 27.5 min | 36.7 min | 141°C |
| 13 | 0,15 g 12 % cobalto | 28.3 min | 41.7 min | 147°C |

DMAA: N,N-dimetilacetoacetamida

DMA: N,N-dimetilanilina

Ejemplos comparativos A - C

15

[0061] Una muestra con una composición similar a la resina del ejemplo 6 se realizó en una atmósfera de aire (en vez de en una atmósfera de nitrógeno como en el ejemplo 6) y se identifica como el ejemplo comparativo A en la Tabla 4.

[0062] El fotómero 5429 es un compuesto de vinilo a base de poliéster que se ha obtenido de Cognis Corp. y se identifica como el ejemplo comparativo B.

20

[0063] El genómero 3485 es un compuesto de vinilo a base de poliéster, identificado como el ejemplo comparativo C en la Tabla 4 y disponible desde Rahn Corp.

[0064] La Tabla 4 muestra que la resina del ejemplo 6 de la presente invención tiene un color muy claro y un buen curado a temperatura ambiente, mientras que la resina del ejemplo comparativo A realizada bajo una atmósfera de aire tenía un color oscuro. Las resinas de los ejemplos comparativos B y C no podían realizar el curado a temperatura ambiente incluso después de 3 semanas bajo las mismas condiciones de curado que la resina del ejemplo 6. Esto sugiere que las resinas de los ejemplos comparativos B y C pueden contener una gran cantidad de inhibidores u otros componentes de procesamiento que eviten una gelificación prematura durante la reacción de esterificación con intermedios acrílicos y para mantener el color a un nivel relativamente bajo. Sin embargo, mediante el aumento de inhibidores u otros componentes de procesamiento, no es posible realizar el curado a temperatura ambiente con promotores de aminas y sales de cobalto y peróxidos tal y como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Comparación de las propiedades de las resinas

| Ejemplo | AN | Viscosidad (cps) | Color | Mw | RTG (min.) | TTP (min.) | Exo. |
|---------|------|------------------|------------|------|--|------------|-------|
| 6 | 28.2 | 375 | APHA: 55 | 686 | 8.5 | 11.7 | 137°C |
| A | 16.0 | 600 | Gardner: 9 | 703 | 7.5 | 10.5 | 134°C |
| B | 18.0 | 420 | Gardner: 1 | 1128 | Ni gelificación ni curación tras 3 semanas | | |
| C | 5.9 | 532 | Gardner: 2 | 1523 | Ni gelificación ni curación tras 3 semanas | | |

Ejemplos comparativos D y E

[0065] Una resina epoxi de éster de vinilo convencional Bisfenol A, DION VER® 9100, identificada como el ejemplo comparativo D; y una resina POLYLITE® 3121 1-00 de poliéster no saturado a base de isóftalico / NPG, identificada como el ejemplo comparativo E en la Tabla 5 y disponible desde Reichhold Inc. se compararon con las resinas de los ejemplos 5 y 6 y con las resinas de los ejemplos comparativos B y C. Tal y como se muestra, las resinas de la presente invención poseen unas excelentes propiedades físicas comparadas con las de los ejemplos comparativos E y D empleando un nivel reducido o ningún nivel de estireno. Los colados se prepararon añadiendo un 1 % de peróxido de benzoilo (Lupersol A-98) a la resina, seguido de un curado durante la noche a 54,4 °C (130 °F) y un postcurado de 2 horas a 82,2 °C (180 °F) y de 2 horas a 121,1 °C (250 °F).

Tabla 5. Propiedades físicas de las resinas transparentes coladas

| Ejemplo | 5 | 6 | 12 | 13 | D | E |
|--------------------------------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|
| Contenido en estireno (peso%) | 0 | 0 | 5 | 10 | 44 | 35 |
| Dureza de Barcol | 39-41 | 42 - 46 | 46 - 49 | 48 - 49 | 35 | 40 |
| HDT (°C) | 77 | 80 | 73 | 75 | 104 | 103 |
| Resistencia a la tensión (psi) | 12,196 | 12,627 | 12,573 | 12,702 | 11,600 | 11,700 |
| Módulo de tensión (kpsi) | 559 | 577 | 538 | 521 | 460 | 560 |
| % Alargamiento a la rotura | 2.7 | 3.0 | 3.4 | 3.7 | 5.2 | 2.9 |
| Resistencia a la flexión (psi) | 24,073 | 23,482 | 22,985 | 22,934 | 23,000 | 18,100 |
| Módulo de flexión (kpsi) | 688 | 665 | 610 | 607 | 500 | 550 |
| Comp.de resistencia (psi) | 22,286 | 20,687 | NA | NA | NA | NA |
| Comp.de módulo (kpsi) | 458 | 435 | NA | NA | NA | NA |

[0066] Las propiedades físicas de los laminados reforzados de fibra de vidrio de las resinas de los ejemplos 6, 12 y 13 se muestran en la tabla 6. En esta tabla, las resinas de los ejemplos 6, 12 y 13 de la presente invención proporcionan unas excelentes propiedades físicas comparadas con la resina del ejemplo comparativo D empleando una cantidad reducida o ninguna cantidad de estireno. Los laminados se prepararon añadiendo a la resina un 0,2 % de cobalto (12 % de cono), 0,1 % de dimetilnilina (DMA) y un 1,25 % de peróxido MEKP-900 (Syrgis). El curado se llevó a cabo a temperatura ambiente seguido de un postcurado durante 2 horas a 121,1 °C (250 °F).

Tabla 6. Propiedades físicas de los laminados

| Ejemplo | 6 | 12 | 13 | D |
|--------------------------------|---------|---------|---------|--------|
| Contenido en estireno (peso%) | 0 | 5 | 10 | 44 |
| Contenido en vidrio (peso%) | 25 | 25 | 25 | 33 |
| Dureza de Barcol | 55 - 65 | 55 - 63 | 55 - 62 | NA |
| Resistencia a la tensión (psi) | 19,453 | 18,162 | 19,060 | 18,130 |
| Módulo de tensión (kpsi) | 1,306 | 1,311 | 1,318 | 1,131 |
| % Alargamiento a la rotura | 2.6 | 1.8 | 1.9 | 2.1 |
| Resistencia a la flexión (psi) | 43,441 | 25,782 | 25,507 | 29,008 |
| Módulo de flexión (kpsi) | 1,822 | 1,387 | 1,325 | 1,059 |
| Comp.de resistencia (psi) | 23,688 | 18,880 | 20,376 | NA |
| Comp.de módulo (kpsi) | 1,194 | 922 | 963 | NA |

Otros ejemplos de pruebas físicas

5 **[0067]** Las propiedades físicas de las resinas transparentes coladas de los ejemplos 1-4, 7-9 se muestran en las tablas 7 y 8. Las tablas 7 y 8 muestran que las propiedades de las resinas de la presente invención pueden cubrir un amplio rango de propiedades físicas basadas en los cambios de las composiciones sin emplear estireno. Los colados se prepararon añadiendo un 1 % de peróxido de benzoilo (Lupersol A-98) a la resina, seguido de un curado durante la noche a 54,4 °C (130 °F) y un postcurado de 2 horas a 82,2 °C (180 °F) y de 2 horas a 121,1 °C (250 °F).

Tabla 7. Propiedades físicas de las resinas transparentes coladas 1-4

| Ejemplo | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Contenido en estireno (peso%) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Dureza de Barcol | 38 - 40 | 45 - 48 | 10 - 12 | 39 - 41 |
| HDT (°C) | 63 | 59 | 43 | 57 |
| Resistencia a la tensión (psi) | 9,717 | 8,963 | 3,856 | 10,958 |
| Módulo de tensión (kpsi) | 387 | 493 | 138 | 507 |
| % Alargamiento a la rotura | 3.6 | 2.5 | 10.6 | 4.1 |
| Resistencia a la flexión (psi) | 16,391 | 16,894 | 5,404 | NA |
| Módulo de flexión (kpsi) | 473 | 534 | 134 | NA |

Tabla 8. Propiedades físicas de las resinas transparentes coladas 7

| Ejemplo | 7 | 8 | 9 | 11 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Contenido en estireno (peso%) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Resistencia a la tensión (psi) | 8,598 | 6,702 | 3,997 | 3,425 |
| Módulo de tensión (kpsi) | 380 | 289 | 218 | 103 |
| % Alargamiento a la rotura | 6.5 | 8.8 | 6.9 | 24.0 |

Ejemplos de pruebas de estabilidad

10 **[0068]** La resina del ejemplo 6 fue seleccionada para las pruebas de estabilidad tanto a temperatura ambiente (TA) como a 60 °C durante 60 días. Las pruebas incluían viscosidad, peso molecular (MW, por sus siglas en inglés) y color. Como se puede observar en las figuras 1-3, la resina del ejemplo 6 tiene una excelente estabilidad incluso a 65°C durante hasta 60 días.

15 **[0069]** Habiendo descrito así algunas formas de realización de la presente invención, se entiende que la invención definida mediante las reivindicaciones adjuntas no se debe limitar a detalles particulares expuestos en la descripción anterior, ya que son posibles muchas variaciones evidentes de la misma sin desviarse del alcance de la misma tal y como se reivindica a continuación.

20

REIVINDICACIONES

1. Proceso de formación de compuestos que contienen vinilo, el proceso comprendiendo los pasos de:
- 5 a) reacción en una atmósfera de nitrógeno de al menos un ácido dicarboxílico y/o anhídrido y un alcohol polifuncional para proporcionar un poliéster que contiene hidroxilo;
- b) reacción del poliéster que contiene hidroxilo con un ácido orgánico que contiene vinilo en presencia de un catalizador de esterificación, un inhibidor de polimerización y un agente azeotrópico mientras se encuentra en la atmósfera de nitrógeno para proporcionar un grupo intermedio esterificado funcional de vinilo; y
- 10 c) reacción del intermedio esterificado funcional de vinilo, catalizador de esterificación residual y ácido orgánico que contiene vinilo residual con un epoxi mientras se encuentra en la atmósfera de nitrógeno para proporcionar el compuesto que contiene vinilo.
2. Proceso según la reivindicación 1, donde se selecciona el al menos un ácido dicarboxílico del grupo consistiendo en ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido dicarboxílico ciclohexano, anhídrido succínico, ácido sebácico, ácido azeálico, ácido malónico y ácidos succínicos alquénicos, y sus anhídridos.
- 15 3. Proceso según la reivindicación 2, donde se selecciona el anhídrido del ácido dicarboxílico del grupo consistiendo en anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidrotálico y anhídrido hexahidrotálico.
4. Proceso según la reivindicación 1, donde el alcohol se selecciona del grupo consistiendo en etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, dibromoneopentildioli, politetrametilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,4 butanodiol, 2-metilpropanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3pentadiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, bisfenol A etoxilado hidrogenado, 1,4-ciclohexanodimetanol, sorbitol, 1,2,3,6-hexatetrol, 1,4-sorbitol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, 20 sacarosa, 1,2,4-butanotriol, 1,2,5-pentanotriol, glicerol, 2-metilpropanotriol, 2-metil-1,2,4-butanotriol, trimetiloletano, trimetilpropano, 1,3,5-trihidroxietilbenceno, politetrahidrofurano, óxido de polietileno y polióxido de propileno, catecol, resorcinol y los intermedios de bisfenol, y sus mezclas.
- 25 5. Proceso según la reivindicación 1, donde el ácido orgánico que contiene vinilo se selecciona del grupo consistiendo en ácido metacrílico o ácido acrílico.
6. Proceso según la reivindicación 1, donde el epoxi se selecciona del grupo consistiendo en epoxi bisfenol A, epoxi bisfenol F, éter butilglicidílico, éter glicidílico C12-C14, éter glicidílico cresil, neodecanoato glicidílico, éter diglicidílico de neopentilglicol, éter diglicidílico de 1,4 butanodiol y éter diglicidílico de resorcinol.
- 30 7. Proceso según la reivindicación 1, donde se añade un segundo catalizador de esterificación con el epoxi en el paso (c).
8. Proceso según la reivindicación 1, donde el segundo catalizador de esterificación se selecciona del grupo consistiendo en sales de organofosfonio y sales de amonio cuaternario.

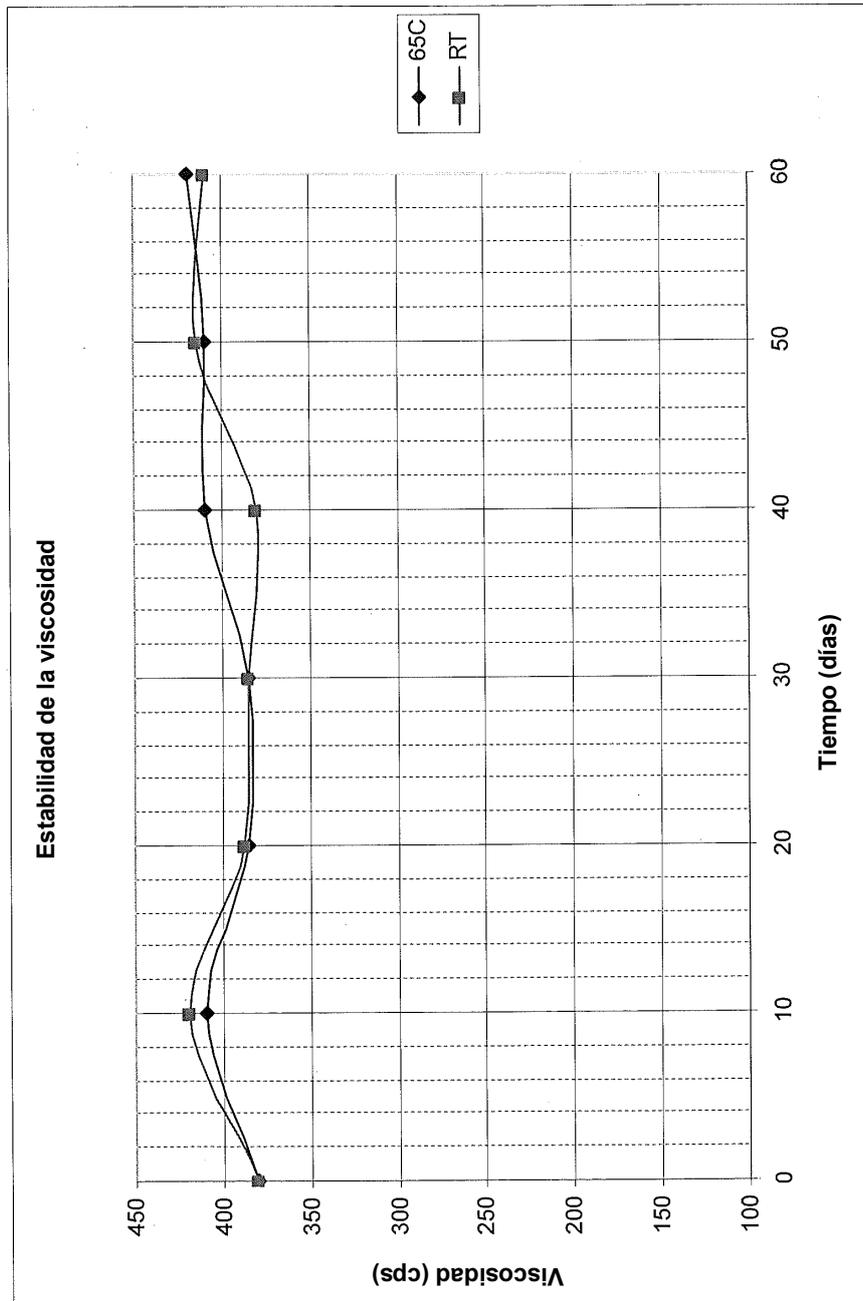


Figura 1. Estabilidad de la viscosidad de la resina del ejemplo 6 a temperatura ambiente (RT) y a 65 °C durante 60 días

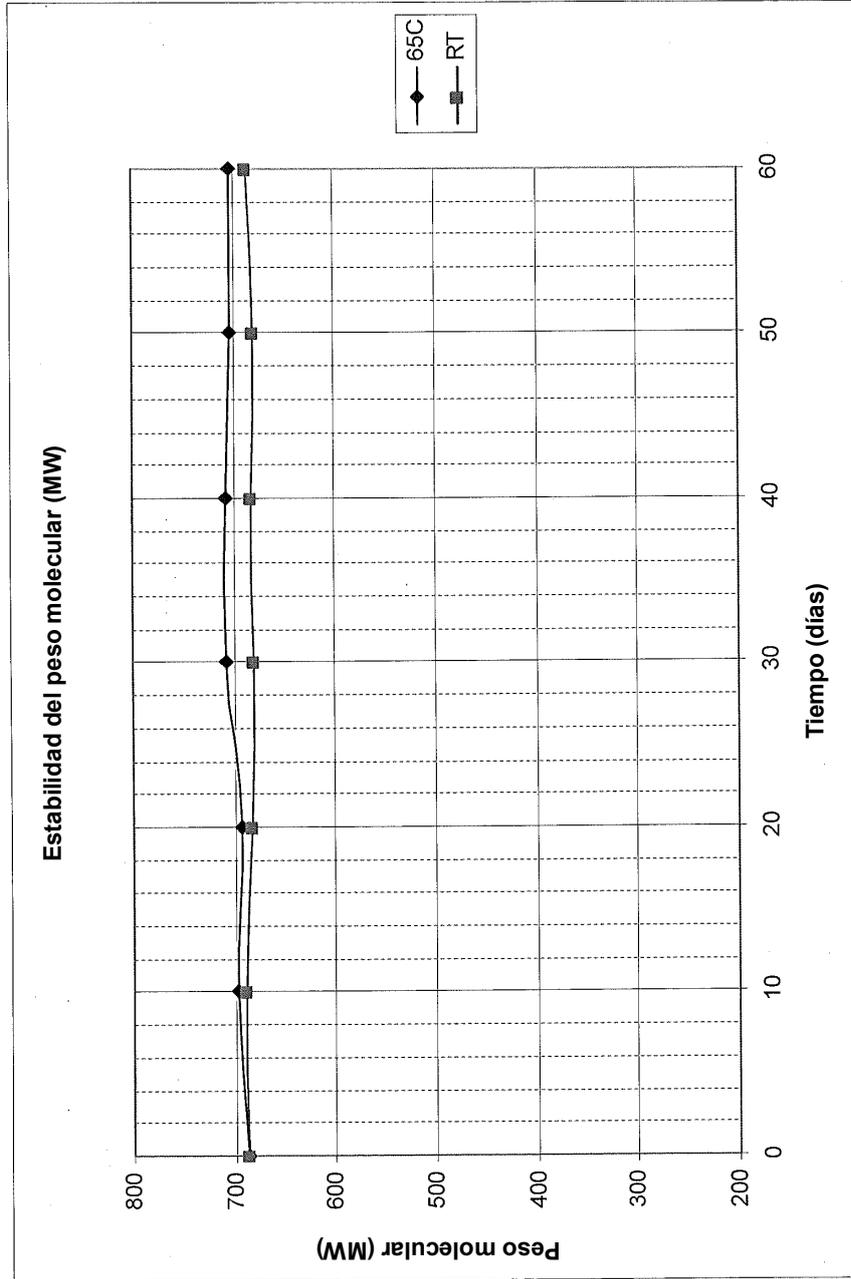


Figura 2. Estabilidad del peso molecular de la resina del ejemplo 6 a temperatura ambiente (RT) y a 65 °C durante 60 días

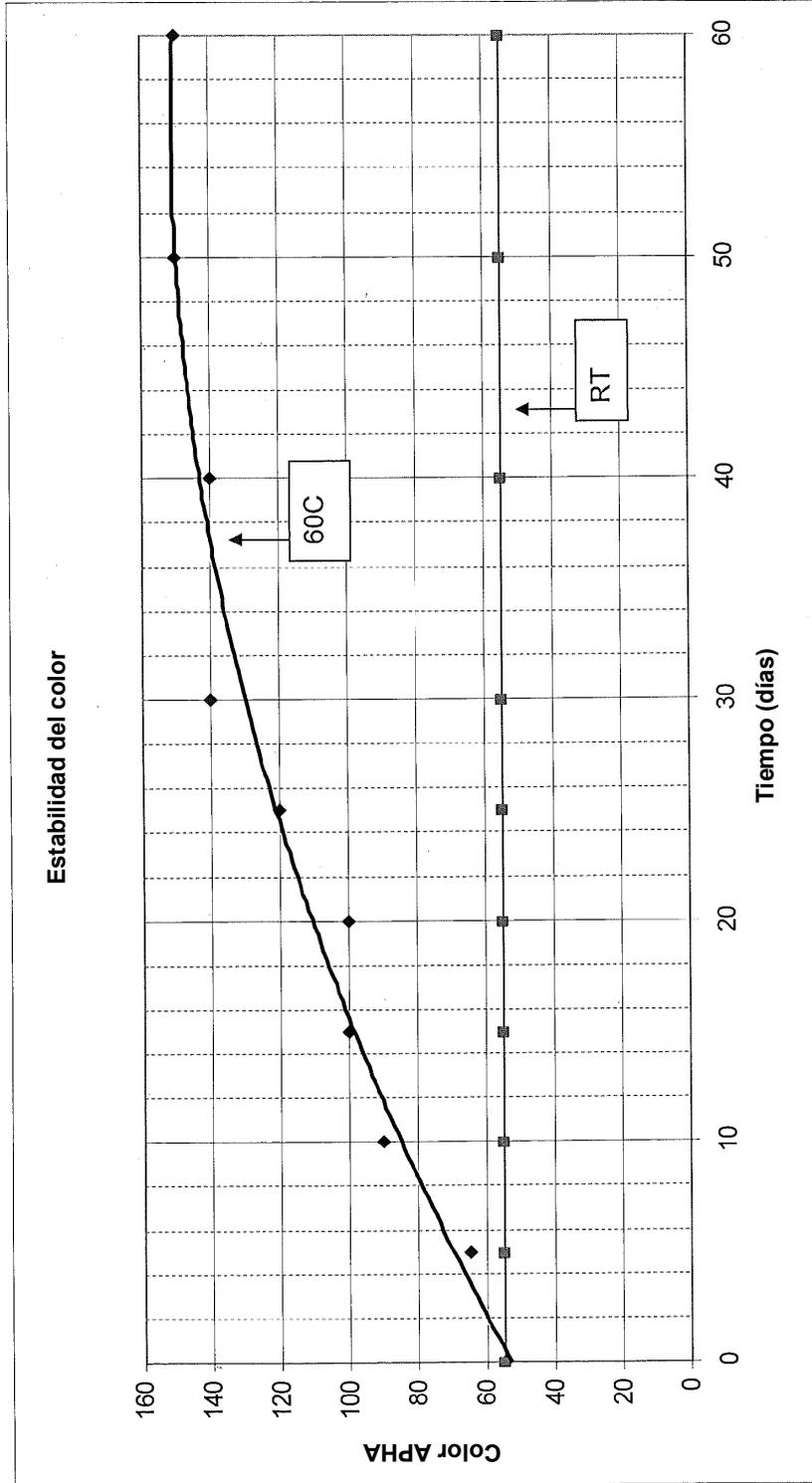


Figura 3. Estabilidad del color de la resina del ejemplo 6 a temperatura ambiente (RT) y a 65 °C durante 60 días