

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 558**

51 Int. Cl.:

B29C 45/00	(2006.01)
C08F 283/01	(2006.01)
C08F 290/00	(2006.01)
C08L 25/04	(2006.01)
C08G 65/26	(2006.01)
C08G 65/333	(2006.01)
C08L 25/06	(2006.01)
C08L 67/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2015 PCT/US2015/060495**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16094026**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2015 E 15808298 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3230037**

54 Título: **Aditivo para prevenir la separación de fases de aditivo de perfil bajo en composiciones de poliéster termoendurecido insaturado**

30 Prioridad:

09.12.2014 US 201462089437 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2020

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**COULBECK, ELLIOT;
THETFORD, DEAN y
SUNDERLAND, PATRICK J.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 785 558 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

Aditivo para prevenir la separación de fases de aditivo de perfil bajo en composiciones de poliéster termoendurecido insaturado

5

Campo de la invención

El método de la presente invención y un aditivo para prevenir la separación de fases de aditivos de perfil bajo de soluciones de poliésteres insaturados en monómero reactivo. Típicamente, los aditivos de perfil bajo son especies poliméricas dispersas en uno o varios monómeros reactivos. El aditivo de esta descripción es un producto de reacción de una especie amínica polibásica con un poliéster funcionalizado con un grupo arilo que contiene un ácido carboxílico sin reaccionar.

10

Antecedentes de la invención

15

El documento US 2005/0120911 ilustra un poliéster funcionalizado con un grupo aromático que tiene un grupo ácido carboxílico. La molécula de referencia se utiliza como dispersante.

20

El documento US 2005/277745A1 analiza las composiciones de moldeo reforzadas, de baja contracción y resistentes al impacto.

El documento US 6.815.499 analiza el agente compatibilizador, las composiciones de resina insaturada, copolimerizables por radicales, el material de moldeo y el artículo moldeado.

El documento EP0451258 describe una composición de moldeo en lámina que incluye un sistema resinoso de cuatro componentes que comprende (a) un poliéster insaturado que comprende un producto de policondensación de uno o más alcoholes dihidroxilados y uno o más ácidos policarboxílicos etilénicamente insaturados; (b) uno o más aditivos de perfil bajo que son polímeros termoplásticos que causan separación de fases y porosidad durante la reacción de curado; (c) uno o más monómeros olefinicamente insaturados que copolimerizan con el poliéster insaturado; y (d) uno o más componentes compatibles que comprenden al menos un compuesto que contiene uno o más sustituyentes de polioxietano.

25

30

El documento EP1648970 describe composiciones que comprenden un sólido particulado, un medio orgánico y un dispersante específico y para su uso en tintas, bases de molienda, plásticos y pinturas.

El documento EP2093254 asimismo se refiere a composiciones que comprenden un sólido particulado, un medio orgánico y un dispersante específico y a su uso en tintas, bases de molienda, plásticos y pinturas.

35

El documento US4172102 describe composiciones de moldeo de poliéster insaturado que contienen poliésteres etilénicamente insaturados, compuestos monoméricos etilénicamente insaturados copolimerizables y un copolímero de éter de polialquileno, dichas composiciones tienen una vida útil mejorada, se pueden curar con poca contracción y después del curado proporcionan una superficie lisa con alto brillo.

Sería deseable que se pudieran desarrollar aditivos adicionales para evitar la separación de fases de aditivos de perfil bajo de las composiciones de moldeo de resina insaturada entrecruzadas con monómeros insaturados y opcionalmente reforzadas con fibras o partículas.

40

Compendio de la invención

45

La presente invención se refiere a una composición de moldeo de resina insaturada que comprende una composición de moldeo de resina insaturada que comprende

- (a) un aditivo para prevenir la separación de fases;
- (b) un polímero polimerizado por adición (D) para perfil bajo caracterizado por tener un peso molecular promedio en número superior a 50.000 g/mol y existir como una fase dispersa en dicha composición, seleccionándose dicho polímero (D) del grupo que consiste en poliestireno, copolímero de estireno-(éster (met)acrílico), copolímero de bloque de estireno-(dieno conjugado), copolímero de bloque de estireno hidrogenado-(dieno conjugado) y un polímero de (met)acrilato que no contiene estireno;
- (c) una resina insaturada copolimerizable por radicales seleccionada del grupo que consiste en poliéster insaturado, resina de éster vinílico y resina vinílica de uretano; y
- (d) un monómero insaturado polimerizable;

50

55

en donde

dicho (a) aditivo para prevenir la separación de fases comprende un producto de reacción de un poliéster funcionalizado de una fórmula:

60

$R_1-(OC_6H_5)_x-\{OCH_2CH_2\}_y-W-\phi-COOH$ con una especie amínica polibásica que tiene al menos 3 grupos amino primarios y/o secundarios por molécula y un peso molecular promedio en número de 100 a 100.000 g/mol a una razón en peso de dicho $R_1-(OC_6H_5)_x-\{OCH_2CH_2\}_y-W-\phi-COOH$:especie amínica polibásica de 10:1 a 60:1,

en donde:

R_1 es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{36} que puede ser un alquilo cíclico, ramificado o no ramificado; arilo; alquilarilo o arilalquilo,

δ es 3 y/o 4,

x es 10-60,

y es 0-10,

las unidades repetitivas $-(OC_6H_{26})$ y $-(OCH_2CH_2)$ pueden estar en cualquier orden, tal como al azar o en bloque, e y debe ser menor que x,

W es un grupo de conexión éster, imida u opcionalmente amida que puede incluir opcionalmente un hidrocarbilenos de 1-4 átomos de carbono, especialmente 1 átomo de carbono,

ϕ es un grupo arilo de 6-10 átomos de carbono y dicho grupo arilo puede tener opcionalmente sustituyentes que incluyen cadenas de alquilo lineales o ramificadas de 1-4 átomos de carbono, haluros y/o $-NO_2$, y en donde

dicho peso molecular promedio en número se determina como se expone en la descripción.

La presente invención se refiere adicionalmente a un artículo moldeado que comprende la composición de resina insaturada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 después del moldeo, la polimerización del monómero insaturado y el entrecruzamiento de dicha resina insaturada.

Las realizaciones preferidas son evidentes a partir del objeto de las reivindicaciones dependientes.

El aditivo se preparó por reacción de una polieteramina mono-nucleófila y/o poliéter alcohol con un ácido aromático multicarboxílico, su anhídrido, éster o derivado de cloruro de ácido formando un componente de poliéter funcionalizado con ácido monocarboxílico seguido de reacción de dicho componente de poliéter funcionalizado con ácido monocarboxílico con componente multiamina tal como polímeros multiamina tales como PEI. La reacción entre la polieteramina mono-nucleófila y/o el poliéter alcohol y uno o dos grupos ácido de las especies aromáticas multicarboxílicas forma una conexión éster, amida o imida entre el poliéter y el grupo arilo. Deseablemente, el grupo arilo del ácido aromático multicarboxílico tiene 2 a 3 grupos ácido carboxílico directamente anclados al anillo o anclados mediante un grupo espaciador de 1, 2 o 3 átomos de carbono. Opcionalmente, el grupo arilo puede estar adicionalmente sustituido con grupos alquilo C_1-C_4 , grupo haluro y grupos NO_2 . El poliéter puede comprender óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno pero preferiblemente tiene más unidades repetidas combinadas de óxido de propileno y butileno que de óxido de etileno.

Se ha demostrado que este aditivo tiene buenas propiedades anti-separación en resina insaturada no acuosa y medio de monómero insaturado tal como formulaciones mixtas de resina SMC. Evitan la separación de fases de una fase de resinas insaturadas disueltas o hinchadas con monómero insaturado de una segunda fase de aditivo de perfil bajo seleccionado entre la dispersión de termoplásticos o elastómeros polimerizados por adición, opcionalmente en monómeros insaturados, tales como resinas de poliestireno o poliolefina de alto MW dispersas en monómero de estireno.

Los aditivos de perfil bajo son deseables ya que minimizan las deformaciones relacionadas con la contracción, la irregularidad de la superficie y las tensiones residuales de fabricación en los artículos moldeados a partir de resinas insaturadas entrecruzadas mediante polimerizaciones de monómeros insaturados, tales como SMC y BMC. Los aditivos de perfil bajo facilitan dimensiones más precisas, menos tensión residual y menos irregularidades de la superficie, lo que permite que los poliésteres insaturados moldeados compitan contra otras tecnologías que requieren tolerancias dimensionales cercanas y una calidad de superficie lisa. Sin embargo, los aditivos de perfil bajo solo funcionan de manera eficaz si se dispersan uniformemente como fases nanométricas o micrométricas en toda la resina insaturada y el monómero insaturado durante el moldeo. Sería deseable estabilizar la dispersión de aditivos de perfil bajo en la resina de moldeo contra la migración de fase durante varias horas o días, de modo que las resinas de moldeo con aditivos de perfil bajo bien dispersos se pudieran preparar y almacenar durante horas o días antes del moldeo real y/o conservar durante horas o días si el equipo de moldeo no está disponible o necesita reparación antes de moldear las piezas.

Las composiciones de moldeo reforzadas con carga y fibra que utilizan aditivo de perfil bajo presentan un problema si la fase de aditivo de perfil bajo intenta separarse de la fase de resina insaturada antes del moldeo y curado reales. La integridad física o las dimensiones de las fibras y cargas pueden evitar una nueva remezcla del aditivo de perfil bajo separado por fases en la fase de resina insaturada si están presentes fibras o cargas orientadas.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición de una resina insaturada dispersa en un monómero insaturado, un aditivo de perfil bajo, un agente de curado para la resina insaturada y el monómero insaturado, un aditivo para prevenir la separación de fases del aditivo de perfil bajo de la resina insaturada, y varios aditivos opcionales para la

composición para facilitar el moldeo o usos finales concretos.

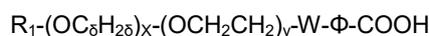
Para simplificar, los autores de la presente invención explicarán la función de los aditivos de perfil bajo en SMC (compuestos de moldeo en láminas) entendiéndose que estos aditivos funcionan de manera equivalente en el moldeo manual, el moldeo por troquel, el bobinado de filamentos, el moldeo por inyección y otras operaciones de moldeo misceláneas de resinas insaturadas entrecruzadas con monómeros insaturados y utilizadas como composiciones de moldeo.

Los aditivos de perfil bajo (LPA) se utilizan como parte de la formulación de resina de Compuesto de Moldeo en Láminas (SMC), su función es minimizar la contracción de la resina de poliéster insaturado (UPE) cuando se moldea. Como tales, los LPA se combinan con los otros componentes de la mezcla de resina (principalmente resina UPE) que a su vez se utiliza para producir las láminas de SMC. Sin embargo, el procedimiento de fabricación de las láminas SMC puede llevar tiempo y, a menudo, significa que la mezcla de resina se deja reposar después de combinarse antes de que se pueda utilizar. Aquí es donde se presenta un problema potencial de separación de fases porque la mezcla combinada de LPA y UPE no es una mezcla estable y comienza a separarse con el tiempo (esto puede ser tan rápido como 30 minutos después de la combinación como se muestra en los datos de los ejemplos comparativos).

Como tal, es deseable un aditivo anti-separación para que las resinas LPA y UPE no se separen, entendiéndose que cuanto más tiempo se pueda evitar esa separación, mejor. Como esto brinda una mayor ventana de tiempo de procesamiento potencial y flexibilidad para el productor de SMC, por ejemplo, pueden combinar la mezcla de resina en lotes más grandes y, por lo tanto, reducir costes.

Los productos descritos en este documento actúan como aditivos eficaces contra la separación para mezclas de LPA y resinas insaturadas en monómero insaturado, especialmente cuando la resina LPA es poliestireno disperso en monómero de estireno.

El aditivo para prevenir la separación de fases es un producto de reacción de un poliéter funcionalizado con una especie amínica polibásica. El poliéter funcionalizado se puede definir mediante una fórmula:



en donde:

R_1 es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{36} , deseablemente C_1-C_{18} que puede ser un alquilo cíclico, ramificado o no ramificado; arilo; alquilarilo o arilalquilo,
 δ es 3 y/o 4,
 x es 10-60, especialmente 10-40,
 y es 0-10, especialmente 0,
 las unidades repetidas de $-(OC_2H_4)$ y $-(OC_8H_{26})$ pueden estar en cualquier orden, tal como al azar o en bloque e y debe ser menor que x ,
 W es un grupo de conexión éster, imida u opcionalmente amida que puede incluir opcionalmente un hidrocarbilo de 1-4 átomos de carbono, especialmente 1 átomo de carbono,
 Φ es un grupo arilo de 6-10, especialmente 6 átomos de carbono, y dicho grupo arilo puede tener opcionalmente sustituyentes (hasta 5 o 6 para naftaleno o hasta 4 para benceno) que pueden incluir cadenas de alquilo lineales o ramificadas de 1-4 átomos de carbono, haluros y/o $-NO_2$.

El poliéter funcionalizado definido por la fórmula $R_1-(OC_8H_{26})_x-(OCH_2CH_2)_y-W-\Phi-COOH$ se puede preparar por reacción de una polieteramina y/o un poliéter alcohol con un ácido multicarboxílico tal como anhídrido de ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico o ácido homoftálico.

La forma más fácil de preparar polieteraminas se ilustra en los ejemplos de esta memoria descriptiva. Los poli(óxidos de alquileo) funcionalizados con amino también están disponibles comercialmente en compañías como Huntsman con los nombres Surfonomines™ o Jeffamines™. Los ejemplos específicos de aminas Surfonomine™ son B100 y B200.

El poliéter alcohol puede ser un monoalquil éter de poli(óxido de etileno) o un monoalcariléter alcohol. Los compuestos monoalcohólicos de este tipo están disponibles comercialmente, tales como el monobutil éter de polipropilenglicol de diversos pesos moleculares de Aldrich o con el nombre comercial Synalox™ de Dow o Polyglykol™ de Clariant. Los ejemplos específicos de Synalox™ son 100-D20, 100-40B, 100-50B, 100-D95 y 100-150B. Los ejemplos específicos de Polyglykol™ son B01/20, B01/40, B01/80, B01/120 y B01/240. El monoisotridecilo éter de polipropilenglicol está disponible bajo el nombre comercial Polyglykol™ de Clariant, un ejemplo específico es T01/35.

La especie amínica polibásica puede ser una poliamina tal como aminas alifáticas, poli(vinilamina), alquilenpoliamina o polialilamina o poli(alquilen(C₂₋₆)imina) y en una realización preferida es polietilenimina. La poliamina o polialquilenimina pueden ser lineales o ramificadas. La poliamina o polialquilenimina tienen un peso molecular promedio en número de 100-100.000 g/mol; más deseablemente de 140 a 75.000; o preferiblemente de 140 a 20.000. Las poliaminas alifáticas pueden tener de 2 a 6 átomos de carbono por átomo de nitrógeno e incluyen dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, etc., residuos de destilación y mezclas de los mismos. La especie de amina polibásica tiene un total de al menos 3 grupos amina primaria y/o secundaria por molécula y más deseablemente al menos 4 grupos amina primaria y/o secundaria.

La razón en peso del poliéter funcionalizado con respecto a la especie amínica polibásica es de 10:1 a 60:1, más deseablemente de 15:1 a 50:1.

El poliéter funcionalizado con ácido y la especie amínica polibásica se hacen reaccionar juntos de manera que -CO₂H del poliéter funcionalizado con ácido reacciona con los grupos amina en la especie polibásica para proporcionar enlaces iónicos salinos y/o enlaces covalentes o una mezcla de enlaces iónicos salinos y enlaces covalentes, especialmente enlaces iónicos salinos.

La polieteramina mono-nucleófila y/o el poliéter alcohol se hacen reaccionar con un ácido aromático multicarboxílico opcionalmente en presencia de un catalizador ácido (tal como ácido orto-fosfórico) a una temperatura entre 100°C y 200°C, más preferiblemente entre 120 y 180°C, bajo una atmósfera inerte durante 6 a 24 horas para proporcionar el poliéter funcionalizado definido por la fórmula R₁-(OC₆H₂₅)_x-(OCH₂CH₂)_y-W-Φ-COOH.

El poliéter funcionalizado con ácido y la especie polibásica se hacen reaccionar juntos a una temperatura entre 90°C y 140°C, preferiblemente entre 90°C y 120°C en una atmósfera inerte (tal como nitrógeno) durante 2 a 8 horas.

En una realización, cualquier átomo de nitrógeno residual sin reaccionar de la especie amínica polibásica se puede hacer reaccionar con otros electrófilos para proporcionar propiedades ligeramente diferentes. En una realización, el producto de reacción al hacer reaccionar el poliéter funcionalizado con ácido con la especie polibásica se puede funcionalizar adicionalmente para adaptar sus propiedades y el rendimiento de la aplicación a requisitos específicos. Las reacciones de modificación a continuación se pueden combinar cuando sea necesario, para proporcionar múltiples productos de reacción de poliéter modificado con ácido con compuestos de adición polibásicos. Cuando se deben llevar a cabo dos o más reacciones de modificación de manera sucesiva, se debe asegurar que haya suficientes grupos amínicos residuales que sean reactivos para una o más reacciones posteriores en la molécula.

Las modificaciones indicadas son realizaciones ventajosas de la presente invención y se pueden realizar mediante:

- a) reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie amínica polibásica con isocianatos, lactonas, anhídridos, epóxidos, carbonatos cíclicos o (met)acrilatos;
- b) salificación y/o reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie amínica polibásica con ácidos mono o policarboxílicos, ácidos minerales, fósforo y ácidos que contienen polioxometalato o ácidos fuertes;
- c) oxidación de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie amínica polibásica a óxidos de nitrógeno;
- d) cuaternización de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie amínica polibásica; o
- e) reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie amínica polibásica con uno o más polímeros terminados en grupos monoamino reactivos de MW 150-3000.

La modificación de cualquier grupo amino restante puede tener lugar de una manera conocida por un experto en la técnica. Por ejemplo, la salificación y la cuaternización del átomo de nitrógeno amino se pueden lograr utilizando ácidos minerales, ácidos fuertes, alquilsulfatos, haluros de alquilo o aralquilo, ésteres halocarboxílicos, oxalatos de alquilo o epóxidos. La cuaternización es deseable cuando, por ejemplo, los grupos amino reaccionarán con un sistema aglutinante en el que se incorpora la pasta de pigmento y se produce floculación. Los reactivos adecuados para este propósito incluyen ácido clorhídrico, ácido acético, ácido sulfúrico, ácidos alquilsulfónicos, hidrogenosulfatos de alquilo o ácidos aril sulfónicos. Los agentes cuaternizantes incluyen dimetilsulfato, cloruro de bencilo, haluros de metilo tales como cloro, bromo y yodo, oxalato de dimetilo, óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de estireno en presencia de ácidos y propano (o butano) sulfona.

La salificación y/o reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie amínica polibásica con ácidos mono o policarboxílicos o ácidos que contienen fósforo se describen en los documentos JP 9 157 374, US 2010/0017973 y US2013/0126804. Los ejemplos específicos de ácidos monocarboxílicos adecuados incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos C₁-C₅₀ opcionalmente sustituidos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico, ácido araquídico, erúxico ácido, ácido behénico, ácido metoxiacético, mezclas de ácidos grasos derivados de aceites de fuentes naturales tales como el aceite de girasol,

aceite de colza, aceite de ricino y aceite de oliva, ácidos alquilcarboxílicos ramificados disponibles bajo la marca registrada Isocarb™ (ex Sasol), Unicid™ ácidos que son ácidos primarios sintéticos C₂₅-C₅₀ lineales disponibles comercialmente de Baker Hughes y ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido salicílico y ácido naftoico. Los ejemplos específicos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido málico, ácido fumárico, ácido cítrico y ácido tartárico. Los ejemplos específicos de ácidos que contienen fósforo adecuados incluyen ácido fosfórico y ácido fosforoso. Los ejemplos específicos de ácidos que contienen polioxometalatos adecuados incluyen ácido fosfomolibdico, ácido fosfotungstácico y ácido silicomolibdico.

La reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie amínica polibásica con anhídridos se describe en los documentos US 6 878 799 y 7 767 750. Los ejemplos específicos de anhídridos adecuados incluyen anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido trimelítico, anhídridos alquénil y alquil C₁-C₂₀ succínicos.

La reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie amínica polibásica con un epóxido se describe en el documento JP 4 031 471. Los ejemplos específicos de epóxidos adecuados incluyen óxido de estireno, óxido de propileno y óxido de etileno.

La reacción de uno o más de los grupos amino libres restantes de la especie amínica polibásica puede ocurrir con polímeros terminados en ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfónico, ácido fosfórico, isocianato, epóxido, (met)acrilato, acetoacetoxi o ciclocarbonato. Los productos de reacción pueden estar en forma de una amida y/o la sal correspondiente cuando se utiliza un polímero terminado en ácido carboxílico, una sal cuando se utilizan polímeros terminados en ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfónico y ácido fosfórico y se forma un enlace covalente entre la funcionalidad NH del grupo amino e i) un polímero terminado en isocianato para proporcionar una urea, ii) un polímero terminado en epóxido para abrir el grupo epoxi que proporciona un aminoalcohol, y iii) un polímero terminado en (met)acrilato a través de una adición de Michael por medio del doble enlace. Estos polímeros terminados en grupos mono-reactivos pueden estar basados en poliésteres, poliéteres, poliéter/poliéster, poliamida, poliesteramida, poli(met)acrilatos, poliuretanos y mezclas de los mismos. Se han descrito polímeros monoreactivos particularmente útiles en diversas patentes.

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéster, poliesteramida y poliamida terminados en ácido carboxílico se describen en los documentos US 4 224 212, 4 861 380, 5 700 395, 5 760 257, 6 197 877, 8 202 935, JP 4 866 255, JP 8 010 601, JP 9 157 361, WO 2006/113258 y WO 2007/039605 en los que;

a) los poliésteres derivan de la polimerización de: -

uno o más de un ácido hidroxicarboxílico y/o una lactona opcionalmente en presencia de moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad de ácido carboxílico o éster; o

uno o más de un diol con uno o más de un ácido/anhídrido dibásico opcionalmente en presencia de moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad ácido carboxílico o éster;

b) las poliesteramidas derivan de la polimerización de: -

uno o más de un ácido hidroxicarboxílico y/o una lactona con uno o más de un ácido aminocarboxílico y/o una lactama opcionalmente en presencia de moléculas iniciadoras que contienen un ácido carboxílico o funcionalidad éster; y

c) las poliamidas derivan de la polimerización de: -

uno o más de un ácido aminocarboxílico y/o una lactama opcionalmente en presencia de moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad de ácido carboxílico o éster; o una o más de una diamina con uno o más de un ácido/anhídrido dibásico opcionalmente en presencia de moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad ácido carboxílico o éster.

Los ejemplos específicos de ácidos hidroxicarboxílicos y lactonas adecuados incluyen ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido 5-hidroxivalérico, ácido 12-hidroxi dodecanoico, ácido 5-hidroxi dodecanoico, ácido 5-hidroxi decanoico, ácido 4-hidroxi decanoico, ácido 10-hidroxi undecanoico, ácido láctico, ácido glicólico, β-propiolactona, β-butirolactona, opcionalmente ε-caprolactona sustituida con alquilo C₁-C₆ y opcionalmente δ-valerolactona sustituida con alquilo C₁-C₆ tal como ε-caprolactona y 7-metil-, 3-metil-, 5-metil-, 6-metil-, 4-metil-, 5-tetra-butil-, 4,4,6-trimetil- y 4,6,6-trimetil- ε-caprolactona, δ-valerolactona, β-metil-δ-valerolactona o mezclas de los mismos.

Los ejemplos específicos de dioles adecuados incluyen alquilenglicoles tales como etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dioles con enlaces éter tales como dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y trietilenglicol. Los ejemplos de polialquilenglicoles adecuados incluyen polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, copolímeros en bloque mixtos y aleatorios de polietilenglicol y

polipropilenglicol (Pluronic™ y Reverse Pluronic™ de BASF) con un MW inferior a 1000.

Los ejemplos específicos de ácidos y anhídridos dibásicos adecuados incluyen anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido adípico, ácido sebácico, anhídrido ftálico y anhídrido ciclohexano dicarboxílico.

Los ejemplos específicos de ácidos aminocarboxílicos adecuados incluyen sarcosina, beta-alanina, ácido 4-aminobutírico, ácido 6-aminocaproico y ácido 11-aminoundecanoico.

Los ejemplos específicos de lactamas adecuadas incluyen lauro lactama y caprolactama.

Los ejemplos específicos de diaminas adecuadas incluyen alquilendiaminas tales como etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, las butilendiaminas isoméricas, pentanodiaminas, hexanodiaminas, heptanodiaminas, 1,12-diaminododecano, diaminociclohexanos y diaminas con enlaces de éter tales como 1,2-bis(2-aminoetoxi)etano. Los ejemplos de polieterdiaminas adecuadas incluyen las diaminas Jeffamine™ disponibles comercialmente de Huntsman, tales como D230, D400, ED600.

Los ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas que contienen un grupo ácido carboxílico o éster incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos C₁-C₅₀ opcionalmente sustituidos como se describió anteriormente y sus ésteres metílicos o etílicos.

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéster terminados en fosfato, sulfato y sulfonato se describen en los documentos US 4 861 380 y 6 197 877 en el que los poliésteres derivan de la polimerización de ácidos hidroxicarboxílicos y/o lactonas como se describió anteriormente utilizando moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad hidroxilo o amino. Los ejemplos específicos de moléculas iniciadoras adecuadas que contienen una funcionalidad hidroxilo incluyen alcoholes con grupos hidrocarbilo C₁-50 opcionalmente sustituidos tales como metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butanol, isobutanol, alcohol neopentílico, hexanol, octan-1-ol, 2-etilhexanol, decanol, dodecanol, alcohol oleílico, alcohol estearílico, alcohol behenílico, ciclohexanol, alcohol bencílico, fenol, octilfenol, nonilfenol, feniletanol, alcoholes fluorados tales como 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-decanol, alcoholes ramificados C₈-36 disponibles bajo la marca registrada Isofol™ (ex Sasol), alcoholes Unilin™ que son alcoholes primarios sintéticos C₂₅-C₅₀ lineales disponibles comercialmente de Baker Hughes. Los ejemplos específicos de moléculas iniciadoras adecuadas que contienen una funcionalidad amino incluyen aminas tales como butilamina, dodecilamina, estearilamina.

Los ejemplos adecuados de polímeros terminados en (met)acrilato, poliéster, poliesteramida y poliamida se describen en los documentos EP 713 894, JP 3 488 001, JP2010222522 y US 8 202 935 en los que los poliésteres derivan de la polimerización de ácidos hidroxicarboxílicos y/o lactonas como se describió anteriormente utilizando:

- i) moléculas iniciadoras tales como acrilato de 2-hidroxietilo directamente;
- ii) moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad hidroxilo y a continuación reacción de transesterificación posterior con un éster (met)acrilato;
- iii) moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad ácido carboxílico o éster como se describió anteriormente y a continuación reacción posterior con un éster (met)acrilato que contiene una funcionalidad hidroxilo tal como acrilato 2-hidroxietilo o una funcionalidad epoxi tal como metacrilato de glicidilo.

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéter, poliéter/poliéster, poliéter/poliuretano y poliéter/poliéster/poliuretano terminados en fosfato, sulfato y sulfonato se describen en los documentos US 5 130 463, 5 151 218, 6 111 054, 6 310 123, 7 595 416 y 8 202 935 en los que los poliésteres derivan de la polimerización de óxidos de alqueno y alcarileno tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de estireno utilizando moléculas iniciadoras que contienen una funcionalidad hidroxilo o amino como se describió anteriormente. Estos poliéter monoalcoholes se pueden hacer reaccionar adicionalmente con uno o más ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas como se describió anteriormente o con dioles y diácidos como se describió anteriormente para proporcionar los polímeros de poliéter-poliéster que contienen un grupo alcohol que a continuación se puede fosfatar como se describe en el documento US 5 130 463. Los poliéter monoalcoholes y los poliéter-poliéster monoalcoholes se pueden hacer reaccionar adicionalmente con dioles como se describió anteriormente combinados con diisocianatos para proporcionar polímeros de poliéter-poliuretano y poliéter-poliéster-poliuretano que contienen respectivamente un grupo alcohol que se puede fosfatar como se describe en el documento US 5 130 463. Los ejemplos específicos de diisocianatos adecuados incluyen diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de α,α-tetrametilxileno (TMXDI), 4,4'-diisocianato de difenilmetano (4,4'-MDI), 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI) y 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano (HMDI).

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéter terminados en (met)acrilato se describen en los documentos US 7 923 474 y JP2010222522.

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéter terminados en ácido carboxílico se describen en los documentos JP 4 248 207, US 7 767 750, 7 671 119, 7 872 070, 8 076 409 y 8 168 713 en los que los polímeros derivan de i) la reacción de éteres monosustituídos de polialquilenglicoles con sales halocarboxilato tales como monocloroacetato de sodio y a continuación acidulados utilizando ácido clorhídrico; ii) la reacción de éteres monosustituídos de polialquilenglicoles con acrilonitrilo y a continuación hidrolizados en presencia de ácidos tales como ácido clorhídrico; y iii) la reacción de polieteraminas con anhídridos.

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliéster y poliéter terminados en isocianato se describen en JP 4 031 471, JP 7 149 855 y WO2007/039605

Los ejemplos adecuados de polímeros de poliacrilato terminados en epóxido o acetoacetoxi o ciclocarbonato se describen en el documento US 5 100 969.

La composición de resina insaturada copolimerizable por radicales que contiene el agente compatibilizante de la presente invención está compuesta por una resina insaturada copolimerizable por radicales seleccionada entre poliéster insaturado, resina de éster vinílico y resina de viniluretano; un polímero polimerizado por adición; y un monómero insaturado polimerizable. Si es necesario, se pueden añadir varios aditivos tales como inhibidores de polimerización, catalizadores de curado, cargas, partículas de refuerzo, agentes de liberación de molde internos y pigmentos.

La composición del poliéster insaturado que se puede utilizar en la presente invención incluye, pero no se limita específicamente a, un poliéster insaturado obtenido de la reacción de un ácido carboxílico α,β -insaturado o, en algunos casos, un ácido carboxílico α,β -insaturado que contiene un ácido carboxílico saturado con un alcohol polihidroxilado.

Los ejemplos del ácido carboxílico α,β -insaturado incluyen ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido cloromaleico, ésteres dimetílicos de los mismos y similares. Estos ácidos carboxílicos α,β -insaturados se pueden utilizar solos o combinados. Otros ácidos carboxílicos insaturados y saturados incluyen, por ejemplo, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido HET(R) (Occidental Chemical), anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico o similares. Estos ácidos carboxílicos saturados se pueden utilizar solos o combinados.

El alcohol polihidroxilado incluye, por ejemplo, dioles tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, trimetilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propano-diol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodiol, neopentilglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentano-diol, 1,4-ciclohexano-dimetanol; glicoles tales como bisfenol A hidrogenado, aductos de óxido de alquileo de bisfenol A hidrogenado, aductos de óxido de alquileo de bisfenol A; trioles tales como trimetilol propano; o tetraoles tales como pentaeritritol. Estos alcoholes polihidroxilados se pueden utilizar solos o combinados.

Además, el poliéster insaturado resultante se puede modificar con un compuesto epoxídico tal como metacrilato de glicidilo y epóxido de bisfenol A, o un compuesto isocianato tal como diisocianato de tolueno e isocianato de isopropenil-dimetil-bencilo.

También se puede utilizar poliéster insaturado de dicitlopentadieno obtenido mediante la adición de dicitlopentadieno al ácido carboxílico α,β -insaturado, ácido carboxílico saturado y alcohol polihidroxilado y hacerlos reaccionar.

Se puede utilizar un poliéster insaturado de PET, que se obtiene utilizando un producto de descomposición de glicol obtenido haciendo reaccionar tereftalato de polietileno (PET) recuperado con un alcohol polihidroxilado a alta temperatura como materia prima principal, haciéndolo reaccionar con el ácido carboxílico α,β -insaturado, el ácido carboxílico saturado y el alcohol polihidroxilado en la presente invención sin causar ningún problema.

La resina de éster vinílico utilizada en la presente invención es un producto de reacción obtenido por la reacción entre una resina epoxídica y un ácido monocarboxílico insaturado.

La resina epoxídica incluye, por ejemplo, éteres glicidílicos de fenoles polivalentes tales como resina epoxídica de bisfenol A, resina epoxídica de bisfenol F, resina epoxídica de fenol novolac, resina epoxídica de cresol novolac y resina epoxídica bromada; éteres glicidílicos de alcoholes polivalentes tales como éter diglicidílico de dipropilenglicol, éter triglicidílico de trimetilolpropano, éter diglicidílico de aducto de óxido de alquileo bisfenol A y éter diglicidílico de bisfenol A hidrogenado; resinas epoxídicas alicíclicas tales como carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexano y 1-epoxietil-3,4-epoxiciclohexano; ésteres glicidílicos tales como ftalato de diglicidilo, tetrahidroftalato de diglicidilo, ácido diglicidil p-oxibenzoico y ácido glicidílico dimérico; glicidilaminas tales como tetraglicidilaminodifenilmetano, tetraglicidil m-xililendiamina, triglicidil p-aminofenol y N,N-diglicidilaminilina; resinas epoxídicas heterocíclicas tales como 1,3-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína e isocianato de triglicidilo; y similares. Estas

resinas epoxídicas se pueden utilizar solas o combinadas.

El ácido monocarboxílico insaturado incluye, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico, dímero de ácido acrílico, maleato de monometilo, fumarato de monometilo, fumarato de monociclohexilo o ácido sórbico. Estos ácidos se pueden utilizar solos o combinados.

La resina de éster vinílico resultante se puede modificar adicionalmente con un anhídrido de ácido tal como anhídrido maleico, anhídrido succínico y anhídrido acético o un compuesto de isocianato tal como diisocianato de tolueno, isocianato de isopropenil-dimetil-bencilo.

Una resina de viniluretano es un oligómero obtenido de compuestos poliólicos, compuestos de poliisocianato orgánicos o (met)acrilatos que contienen hidroxilo. El compuesto poliólico se refiere a un nombre genérico de un compuesto que tiene dentro de una molécula varios grupos hidroxilo, pero puede ser un compuesto que tiene un grupo funcional que tiene un hidrógeno activo capaz de reaccionar con un grupo isocianato en lugar de un grupo hidroxilo, por ejemplo, grupo carboxilo, grupo amino, grupo mercapto. Tal compuesto poliólico incluye, por ejemplo, poliéster polioliol, poliéter polioliol, polioliol acrílico, policarbonato polioliol, polioliol de poliolefina, polioliol de aceite de ricino o polioliol de caprolactona. Estos compuestos poliólicos se pueden utilizar solos o combinados. Como compuesto de poliisocianato orgánico, se pueden utilizar los descritos a continuación.

Los ejemplos típicos del compuesto de poliisocianato orgánico incluyen diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de 4,4-difenilmetano, diisocianato de tolieno, diisocianato de xileno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 4,4-diciclohexilmetano, diisocianato de isofozona, diisocianato de xilileno hidrogenado y similares. Además, se puede incluir un multímero obtenido por isocianización de cada tipo de compuesto de isocianato. Se utilizan solos o combinados.

Una resina acrílica (que no forma parte de la invención) está compuesta por un polímero acrílico termoplástico derivado de (met)acrilato y un monómero insaturado polimerizable que contiene (met)acrilato como componente principal y monómeros insaturados polimerizables. Se puede obtener polimerizando una solución de monómero mixto, que contiene (met)acrilato como componente esencial y, si fuera necesario, otros monómeros insaturados polimerizables capaces de copolimerizar con los (met)acrilatos. El polímero acrílico tiene preferiblemente un peso molecular de 100.000 o menos porque se utiliza en forma de jarabe disuelto en el monómero polimerizable. El polímero acrílico se puede obtener mediante un procedimiento de polimerización común tal como polimerización en suspensión y polimerización en solución. Además, el jarabe obtenido prepolimerizando los monómeros en un grado de 10-40% se puede utilizar tal cual.

Los ejemplos típicos del monómero insaturado polimerizable, que se puede utilizar en la composición de resina insaturada copolimerizable por radicales, incluyen estirenos, acrilatos, metacrilatos, dialilftalatos, ésteres de vinilo carboxílicos, éteres vinílicos y similares. Sin embargo, no está específicamente limitado a estos, y se puede utilizar seleccionando adecuadamente varios monómeros insaturados dependiendo del uso de la solución de resina y el rendimiento requerido.

La cantidad del monómero insaturado polimerizable no está específicamente limitada, pero preferiblemente está dentro de un intervalo de 10-70% en peso, y más preferiblemente dentro de un intervalo de 20-50% en peso, basado en el poliéster insaturado (modificado), resina de éster vinílico, resina de vinil-uretano o resina acrílica. La razón de la resina insaturada polimerizable por radicales con respecto al monómero insaturado polimerizable está preferiblemente dentro de un intervalo de 30-90% en peso a 10-70% en peso, y más preferiblemente dentro de un intervalo de 50-80% en peso a 20-50% en peso, en la composición de resina.

El inhibidor de polimerización, que se puede utilizar en la composición de resina de la presente invención, no está limitado específicamente y se puede utilizar cualquier inhibidor de polimerización convencionalmente conocido. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen hidroquinona, trimetilhidroquinona, p-terc-butilcatecol, terc-butilhidroquinona, toluhidroquinona, p-benzoquinona, naftoquinona, monometiléter de hidroquinona, fenotiazina, naftenato de cobre, cloruro de cobre y similares. Estos inhibidores de la polimerización se pueden utilizar solos o después de mezclar dos o más tipos de los mismos. La cantidad del inhibidor de polimerización no está específicamente limitada.

En cuanto al agente de curado, que se puede emplear en la composición de resina de la presente invención, no está específicamente limitado y se puede utilizar cualquier agente de curado convencionalmente conocido. >Los ejemplos del mismo incluyen uno o más seleccionados entre agentes de curado por calor, agentes de curado por ultravioleta, de curado por radiación de electrones y similares. La cantidad del agente de curado está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,1-10 partes en peso, y particularmente dentro de un intervalo de 1-5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la composición de resina.

El agente de curado por calor incluye un peróxido orgánico, por ejemplo, los compuestos conocidos diacilperóxido,

peroxiéster, hidroperóxido, peróxido de cetona, peréster alquílico, percarbonato. El agente de curado por calor se puede seleccionar adecuadamente de acuerdo con las condiciones de moldeo.

5 El agente de curado por ultravioleta es un fotosensibilizador, por ejemplo, los compuestos conocidos óxido de acilfosfina, éter de benzoílo, benzofenona, acetofenona, tioxantona. El agente de curado por ultravioleta se puede seleccionar apropiadamente de acuerdo con las condiciones de moldeo. El agente de curado por radiación de electrones incluye compuestos de alquilbenceno halogenado, disulfuro y similares.

10 Los ejemplos del aditivo capaz de acelerar el curado (acelerador de curado) que se utiliza combinado con el agente de curado descrito anteriormente incluyen, pero no se limitan a, sales metálicas tales como naftenato de cobalto y octanoato de cobalto, aminas aromáticas terciarias tales como N,N-dimetilanilina, N,N-di(hidroxietyl)-p-toluidina y dimetilacetoacetamida y similares. Se seleccionan, si es necesario.

15 Los ejemplos típicos de la carga, que se puede utilizar en la composición de resina de la presente invención, incluyen carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de bario, mica, talco, caolín, arcilla, Celíte, asbesto, perlita, barita, sílice, arena de cuarzo, dolomita, caliza, yeso, polvo fino de aluminio, esferas huecas, alúmina, polvo de vidrio, polvo celulósico, hidróxido de aluminio, mármol blanco, óxido de circonio, trióxido de antimonio, óxido de titanio, dióxido de molibdeno y similares. Estas cargas se seleccionan en vista de la trabajabilidad, resistencia y apariencia del artículo moldeado resultante, la eficiencia económica y similares, pero se utilizan comúnmente
20 carbonato de calcio, hidróxido de aluminio, sílice y talco. La carga también incluye una tratada superficialmente.

25 El producto particulado de refuerzo que se puede utilizar en la composición de resina de la presente invención puede ser el que se utiliza habitualmente como agentes de refuerzo de fibras. Los ejemplos de los mismos incluyen fibra de vidrio, fibra de poliéster, fibra de fenol, fibra de poli(alcohol vinílico), fibra de poliamida aromática, fibra de nailon, fibra de carbono y similares. Estos agentes de refuerzo pueden estar en forma de hebra picada, estera de hebra picada, mecha, textil y similares. Estos agentes de refuerzo se seleccionan teniendo en cuenta la viscosidad de la composición, la resistencia del artículo moldeado resultante y similares.

30 Los ejemplos del agente liberador del molde interno, que se puede utilizar en la composición de resina de la presente invención, incluyen ácido graso superior tal como ácido esteárico; sal de ácido graso superior tal como estearato de cinc; y alquil fosfato. Sin embargo, no se limita específicamente a los mismos y se pueden utilizar varios agentes de liberación de molde seleccionados adecuadamente dependiendo de las condiciones de moldeo.

35 Los ejemplos típicos del pigmento, que se puede utilizar en la composición de resina de la presente invención incluyen pigmentos inorgánicos tales como blanco de titanio y negro de carbón, y pigmentos orgánicos tales como azul de ftalocianina y rojo de quinacridona. Se pueden utilizar varios pigmentos dependiendo de la fase de color. En general, los pigmentos a menudo se añaden como un tóner en el que los pigmentos se dispersan uniformemente en una resina de poliéster insaturado y similares. Si se desea una pieza moldeada que conduzca electricidad o que disipe electricidad estática, se puede añadir un pigmento conductor y/o aditivos conductores de electricidad a la
40 composición de moldeo.

Otros diversos aditivos incluyen modificadores de la viscosidad, tales como agentes reductores de la viscosidad, agentes antiespumantes, agentes de acoplamiento de silano, agentes de bloqueo de aire tales como parafina y similares. Se pueden utilizar productos disponibles comercialmente.
45

50 Cuando se preparan materiales de moldeo tales como el compuesto de moldeo en láminas (en adelante denominado SMC) y el compuesto de moldeo volumétrico (en adelante denominado BMC), el agente espesante incluye óxidos metálicos, hidróxidos como óxido de magnesio e hidróxido de calcio y compuestos de isocianato multifuncionales tales como MDI bruto. Sin embargo, el agente espesante no está específicamente limitado a estos y se pueden utilizar diversos agentes espesantes seleccionados adecuadamente dependiendo del uso del material de moldeo y el rendimiento requerido. En general, se utiliza óxido de magnesio capaz de controlar fácilmente el grado de espesamiento.

55 En la presente descripción, el polímero polimerizado por adición (resina termoplástica), que se mezcla con la resina insaturada polimerizable por radicales no está específicamente limitado, sino que se puede seleccionar adecuadamente un polímero polimerizado por adición que ejerza los efectos deseados, tales como perfil bajo y mejora de las propiedades físicas (tenacidad de fractura, etc.) dependiendo del uso del moldeo, las condiciones de moldeo y similares, y utilizarse. En la presente invención, el polímero polimerizado por adición se define como en la reivindicación 1 y se selecciona entre poliestireno, copolímero de estireno-(éster (met)acrílico), copolímero en bloque
60 de estireno-(dieno conjugado), copolímero en bloque de estireno hidrogenado-(dieno conjugado) y polímero de (met)acrilato que no contiene estireno. Los ejemplos de polímeros de (met)acrilato que no contienen estireno incluyen poli(metacrilato de metilo), éster de poli(acrilato de n-butilo) y similares. También se pueden utilizar los obtenidos haciendo reaccionar los dobles enlaces de estos polímeros con otros compuestos.

Los copolímeros en bloque de estireno-(diene conjugado) son copolímeros en bloque hechos de componentes de estireno obtenidos por polimerización de estireno con butadieno conjugado y componentes de diene conjugado. Como componentes de diene conjugado, se pueden utilizar butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno y similares. Además, también se puede utilizar el copolímero en bloque de estireno-diene conjugado hidrogenado obtenido por hidrogenación de este copolímero en bloque de estireno-(diene conjugado). La unidad del copolímero en bloque no está específicamente limitada, sino que incluye unidades repetidas de estireno y diene conjugado tales como estireno-(diene conjugado), estireno-(diene conjugado)-estireno y (diene conjugado)-estireno-(diene conjugado). Los ejemplos específicos de los mismos incluyen copolímero en bloque de estireno-butadieno, copolímero en bloque de estireno-isopreno, copolímero en bloque de estireno-(etileno-butileno), copolímero en bloque de estireno (etileno-propileno) y similares.

La composición de resina de la presente invención se puede utilizar, por ejemplo, como un material de moldeo (para moldeo a presión y moldeo por inyección como SMC y BMC, moldeo por pulverización, moldeo por colocación manual, fundición, pultrusión), material de revestimiento (pintura, masilla, placa cosmética, material de sellado y material de revestimiento). El material de moldeo de la presente invención contiene composiciones de resina, inhibidores de polimerización, agentes de curado, cargas, agentes de refuerzo y, si es necesario, diversos aditivos tales como agentes liberadores del molde internos y pigmentos.

Los ejemplos del artículo de moldeo de la presente invención incluyen equipos domésticos tales como bañera, encimera de cocina, lavabo, sartén impermeable y tanque séptico; materiales de construcción civil tales como mármol artificial, paneles, cartón corrugado, material estirado y hormigón polimérico; estructuras marinas tales como buques y embarcaciones; partes de automóviles tales como reflector de lámpara; productos tales como botones y bolas de bolos; y similares.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos. En los siguientes ejemplos, las partes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Reactivos

PAG 1, Poliéter amina, que consiste en alcohol C12-15 que se ha hecho reaccionar con óxido de propileno (MW 1660), seguido de la adición catalizada por álcali del poliéter alcohol resultante al acrilonitrilo y la posterior hidrogenación para proporcionar una amina (activa al 85%) disponible de Lubrizol.

PAG 2, Poliéter amina, que consiste en alcohol C12-15 que se ha hecho reaccionar con óxido de butileno (MW 1700), seguido de la adición catalizada por álcali del poliéter alcohol resultante al acrilonitrilo y la posterior hidrogenación para proporcionar una amina (activa al 80%) de Lubrizol.

anhídrido 1,2,4-benceno tricarboxílico, disponible de Sigma Aldrich monobutiléter de poli(propilenglicol) peso molecular 1000 g/mol disponible de Sigma-Aldrich.

Ácido homoftálico, disponible de Sigma Aldrich

Catalizador de ácido ortofosfórico, disponible de Fisher

Surfonamine™ B100, peso molecular 1000 g/mol disponible de Huntsman

Surfonamine™ B-200 peso molecular 2000 g/mol disponible de Huntsman

EPOMIN™ SP-200 una polietilenimina de Mw 10.000g/mol disponible de Nippon Shokubai

EPOMIN™ SP-018 una polietilenimina de Mw 1.800g/mol disponible de Nippon Shokubai

EPOMIN™ SP-006 una polietilenimina de Mw 600 g/mol disponible de Nippon Shokubai

Tetraetilen pentamina, disponible de Sigma Aldrich

Trietilentetramina, disponible de Sigma Aldrich

Estireno, disponible de Sigma Aldrich

Palapreg™ H814-01, un aditivo de perfil bajo que comprende poliestireno en estireno, disponible de DSM

Palapreg™ P17-02, una resina de poliéster insaturado de ácido ortoftálico y dioles convencionales disponibles de DSM

Intermedios

Intermedio 1

Ejemplo 1: PAG 1, se cargan 79,91 partes en peso (PAG 1 = Poliéter amina, que consiste en alcohol C12-15 que se ha hecho reaccionar con óxido de propileno (MW 1.660), seguido de la adición catalizada por álcali del poliéter alcohol resultante al acrilonitrilo y la posterior hidrogenación para proporcionar una amina (activa al 85%) disponible de Lubrizol) en un matraz de reacción y se calientan, bajo un manto de nitrógeno, a 70°C mientras se agitan. Una vez que alcanza la temperatura, se carga en el matraz anhídrido 1,2,4-benceno tricarboxílico (MW 192,13, Ex Sigma Aldrich, 5,72 partes), a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 8 horas, proporcionando un líquido de color pardo. Este es el intermedio 1.

Intermedio 2

5 Ejemplo 2: Se cargan en un matraz de reacción monobutil éter de poli(propilenglicol) (MW 1000, Ex Sigma Aldrich, 75,78 partes), ácido homoftálico (MW 180,16, Ex Sigma Aldrich, 13,69 partes) y catalizador de ácido ortofosfórico (Ex Fisher, 0,27 partes) y se calientan bajo un manto de nitrógeno, a 180°C y se agitan durante 14 horas, proporcionando como producto líquido de color pardo. Este es el intermedio 2.

Intermedio 3

10 Ejemplo 3: Se carga surfonamina B100 (MW 1.000, Ex Huntsman, 91,74 partes) en un matraz de reacción y se calienta, bajo un manto de nitrógeno, a 70°C, a continuación se carga en el matraz anhídrido 1,2,4-benceno tricarbóxico (MW 192,13, Ex Sigma Aldrich, 17,62 partes) y se calienta a 120°C y se agita durante 14 horas, proporcionando como producto un líquido de color pardo. Este es el intermedio 3.

Intermedio 4

15 Ejemplo 4: PAG 2 Se cargan en un matraz de reacción 94,2 partes (PAG 2 = Poliéter amina, que consiste en alcohol C12-15 que se ha hecho reaccionar con óxido de butileno (MW 1.700), seguido de la adición catalizada por álcali de poliéter alcohol resultante al acrilonitrilo y la posterior hidrogenación para proporcionar una amina (activa al 80%) de Lubrizol) y anhídrido 1,2,4-benceno tricarbóxico (MW 192,13, Ex Sigma Aldrich, 7,8 partes) y se calientan, bajo un manto de nitrógeno, a 80°C y se agitan durante 3 horas, a continuación se calientan a 120°C y se agitan durante 12 horas, a continuación se calientan a 150°C y se agitan durante 8 horas, proporcionando como producto un líquido de color pardo. Este es el intermedio 4.

Intermedio 5

20 Ejemplo 5: Se carga Surfonomine B200 (MW 2.435, Ex Huntsman, 89,32 partes) en un matraz de reacción y se calienta, bajo un manto de nitrógeno, a 70°C, a continuación se carga en el matraz anhídrido 1,2,4-benceno tricarbóxico (MW 192,13, Ex Sigma Aldrich, 7,047 partes) y se calienta a 120°C y se agita durante 11,5 horas, después se calienta a 150°C durante 4 horas, proporcionando como producto un líquido de color pardo. Este es el intermedio 5.

Agentes

25 Ejemplo 6 El intermedio 1 (56,29 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 90°C, se carga EPOMIN SP-018 precalentado (MW 1.800, Ex Nippon Shokubai, 3,75 partes) y se agita durante 1,5 horas, a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 1 hora, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 1.

30 Ejemplo 7 El intermedio 1 (74,22 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C, se carga EPOMIN SP-200 precalentado (MW 10.000, Ex Nippon Shokubai, 3,17 partes), a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 6°C horas, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 2.

35 Ejemplo 8: El intermedio 1 (64,6 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C, se carga EPOMIN SP-018 precalentado (MW 1.800, Ex Nippon Shokubai, 2,48 partes), a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 6 horas, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 3.

40 Ejemplo 9 El intermedio 1 (64,94 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C, se carga EPOMIN SP-200 precalentado (MW 10.000, Ex Nippon Shokubai, 2,17 partes), a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 6°C horas, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 4.

45 Ejemplo 10 El intermedio 1 (33,98 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C, se carga EPOMIN SP-200 precalentado (MW 10.000, Ex Nippon Shokubai, 0,97 partes), a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 6°C horas, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 5.

50 Ejemplo 11 El intermedio 1 (109,98 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C, se carga EPOMIN SP-200 precalentado (MW 10.000, Ex Nippon Shokubai, 2,75 partes), a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 6°C horas, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 6.

55 Ejemplo 12 El intermedio 1 (52,69 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 90°C, se carga EPOMIN SP-018 precalentado (MW 1.800, Ex Nippon Shokubai, 1,06 partes) y se agita durante 1,5 horas, a continuación se calienta a 120°C y se agitó durante 1 hora, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 7.

Ejemplo 13 El producto intermedio 1 (73,44 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 90°C, se carga Tetraetilenpentamina precalentada cargada (MW 189,30, Ex Sigma Aldrich, 2,82 partes) agitada durante 1,5 horas, a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 1 hora, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 8.

Ejemplo 14 El intermedio 1 (37,46 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 90°C, se carga Trietilentetramina precalentada (MW 146,23, Ex Sigma Aldrich, 1,44 partes) agitada durante 1,5 horas, a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 1 hora, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 9.

Ejemplo 15 El intermedio 1 (20,76 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 90°C, se carga EPOMIN SP-006 precalentado (MW 600, Ex Nippon Shokubai, 0,8 partes) agitado durante 1,5 horas, a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 1 hora, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 10.

Ejemplo 16 El intermedio 2 (42,75 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C, se carga EPOMIN SP-200 precalentado (MW 10,000, Ex Nippon Shokubai, 2,51 partes), a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 6°C horas, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 11.

Ejemplo 17 El producto intermedio 3 (66,78 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 90°C, se carga EPOMIN SP-018 precalentado (MW 1.800, Ex Nippon Shokubai, 2,56 partes) agitado durante 1,5 horas, a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 1 hora, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 12.

Ejemplo 18 El intermedio 4 (40,52 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 70°C, se carga EPOMIN SP-200 precalentado (MW 10.000, Ex Nippon Shokubai, 1.35 partes), a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 6°C horas, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 13.

Ejemplo 19 El intermedio 5 (47,27 partes) se carga en un matraz de reacción y se calienta, bajo nitrógeno, a 90°C, se carga EPOMIN SP-018 precalentado (MW 1800, Ex Nippon Shokubai, 1,82 partes) agitado durante 1,5 horas, a continuación se calienta a 120°C y se agita durante 1 hora, proporcionando un producto líquido viscoso de color pardo. Este es el Agente 14.

Prueba de Separación de Resina

Se cargan cada aditivo de ejemplo (0,5 partes de contenido activo), monómero de Estireno (2 partes) y resina PALA H814-01 (11,25 partes) en un recipiente Dispermat y se mezclan con un impulsor de diente de sierra a 2000 rpm durante 5 minutos. La resina P17-02 (11,25 partes) se carga en el recipiente y se mezcla a 2000 rpm durante 5 minutos. La mezcla se decanta a un vial de vidrio y se sella. Esto se observa y cuando se advierte la separación del material, esto se registra.

Tabla 1

Agente	Última observación sin separación	Primera separación observada
Ningún agente	20 minutos	30 minutos
Agente 1	6 horas	24 horas
Agente 2	48 horas	72 horas
Agente 3	96 horas	168 horas
Agente 4	72 horas	96 horas
Agente 5	48 horas	72 horas
Agente 6	6 horas	24 horas
Agente 7	6 horas	24 horas
Agente 8	24 horas	48 horas
Agente 9	48 horas	72 horas
Agente 10	72 horas	96 horas

Agente	Última observación sin separación	Primera separación observada
Agente 11	6 horas	24 horas
Agente 12	6 horas	24 horas
Agente 13	48 horas	72 horas
Agente 14	216 horas	240 horas

- 5 Como se emplea en la presente memoria, el término de transición "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "se caracteriza por", es inclusivo o abierto y no excluye elementos o etapas de métodos no citados, adicionales. Sin embargo, en cada cita de "que comprende" en la presente memoria, se pretende que el término también abarque, como realizaciones alternativas, las expresiones "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", donde "que consiste en" excluye cualquier elemento o etapa no especificados y "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de elementos o etapas adicionales no citados que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición o método bajo consideración.
- 10 Los términos "hidrocarbilo" o "hidrocarbilenos" denotan un grupo que tiene un átomo de carbono directamente anclado al resto de la molécula y que tiene un carácter hidrocarbonado o predominantemente hidrocarbonado dentro del contexto de esta invención. Tales grupos incluyen lo siguiente: (1) Grupos únicamente hidrocarbonados; es decir, grupos alifáticos (p. ej., alquilo o alquenilo), alicíclicos (p. ej., cicloalquilo o cicloalquenilo), aromáticos, aromáticos sustituidos con alifáticos y alicíclicos, grupos alifáticos y alicíclicos sustituidos con aromáticos, y similares, así como
- 15 grupos cíclicos en donde el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (es decir, cualquiera de los dos sustituyentes indicados juntos pueden formar un grupo alicíclico). Tales grupos son conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos incluyen metilo, etilo, octilo, decilo, octadecilo, ciclohexilo, fenilo, etc. (2) Grupos hidrocarbonados sustituidos; es decir, grupos que contienen sustituyentes no hidrocarbonados que no alteran el carácter predominantemente hidrocarbonado del grupo. Los expertos en la técnica conocerán los sustituyentes
- 20 adecuados. Los ejemplos incluyen hidroxilo, nitro, ciano, alcoxi, acilo, etc. (3) Heterogrupos; es decir, grupos que, aunque son predominantemente de carácter hidrocarbonado, contienen átomos distintos del carbono en una cadena o anillo compuestos de otra manera por átomos de carbono. Los heteroátomos adecuados serán evidentes para los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno y azufre.
- 25 Como se describe más adelante, el peso molecular promedio en número del polímero de la presente invención se ha determinado utilizando métodos conocidos, tales como el análisis GPC que emplea un patrón de poliestireno para todas las cadenas de polímeros, excepto las que contienen óxido de etileno. El peso molecular promedio en número de una cadena de polímero que contiene óxido de etileno se determina mediante GPC (eluyente THF, patrones PEG).
- 30 Excepto en los Ejemplos, o cuando se indique explícitamente lo contrario, se debe entender que todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, están modificadas por la palabra "aproximadamente". A menos que se indique lo contrario, cada sustancia o composición química a la que se hace referencia en la presente
- 35 memoria debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales similares que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar presente habitualmente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Se debe entender que los límites superior e inferior de cantidad, intervalo y razón establecidos en la presente memoria
- 40 se pueden combinar independientemente. De manera similar, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención se pueden utilizar junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.
- 45 Como se emplea en la presente memoria, el término "hidrocarbilenos" se utiliza en el sentido ordinario del término y se pretende que incluya cualquier radical divalente formado al eliminar dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo. Como se emplea en la presente memoria, el término "alqu(en)ileno" se utiliza en el sentido ordinario del término y se pretende que incluya un grupo alquilenos y/o alquenileno.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo de resina insaturada que comprende

- 5 (a) un aditivo para evitar la separación de fases;
 (b) un polímero polimerizado por adición (D) para perfil bajo caracterizado por tener un peso molecular promedio en número superior a 50.000 g/mol y por existir como una fase dispersa en dicha composición, seleccionándose dicho polímero (D) del grupo que consiste en poliestireno, copolímero de estireno-(éster (met)acrílico), copolímero en bloque de estireno-(diene conjugado), copolímero en bloque de estireno hidrogenado-(diene conjugado) y un polímero de (met)acrilato que no contiene estireno;
 10 (c) una resina insaturada copolimerizable por radicales seleccionada del grupo que consiste en poliéster insaturado, resina de éster vinílico y resina vinílica de uretano; y
 (d) un monómero insaturado polimerizable;

15 en donde

dicho (a) aditivo para evitar la separación de fases comprende un producto de reacción de un poliéter funcionalizado de una fórmula: $R_1-(OC_6H_5)_x-(OCH_2CH_2)_y-W-\phi-COOH$ con una especie amínica polibásica que tiene al menos 3 grupos amina primarios y/o secundarios por molécula y un peso molecular promedio en número de 100 a 100.000 g/mol a una razón en peso de dicho $R_1-(OC_6H_5)_x-(OCH_2CH_2)_y-W-\phi-COOH$:especie amínica polibásica de 10:1 a 60:1,
 20 en donde:

R_1 es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{36} que puede ser un alquilo cíclico, ramificado o no ramificado; arilo; alquilarilo o arilalquilo,

25 δ es 3 y/o 4,

x es 10-60,

y es 0-10,

las unidades repetidas $-(OC_6H_5)_x$ y $-(OCH_2CH_2)_y$ pueden estar en cualquier orden, tal como al azar o en bloque, e y debe ser menor que x,

30 W es un grupo de conexión éster, imida u opcionalmente amida que puede incluir opcionalmente un hidrocarbilo de 1-4 átomos de carbono, especialmente 1 átomo de carbono,

ϕ es un grupo arilo de 6-10 átomos de carbono y dicho grupo arilo puede tener opcionalmente sustituyentes que incluyen cadenas de alquilo lineales o ramificadas de 1-4 átomos de carbono, haluros y/o $-NO_2$, y en donde

35 dicho peso molecular promedio en número se determina como se expone en la descripción.

2. La composición de resina insaturada según la reivindicación 1, en donde la razón en peso de dicho $R_1-(OC_6H_5)_x-(OCH_2CH_2)_y-W-\phi-COOH$ con respecto a dicha especie amínica polibásica es de 15:1 a 50:1.

40 3. La composición de resina insaturada según la reivindicación 1 o 2, en donde dicha especie amínica polibásica tiene un peso molecular promedio en número de 140 a 75.000 g/mol, en donde dicho peso molecular promedio en número se determina como se establece en la descripción.

45 4. La composición de resina insaturada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde x es de 10 a 40.

5. La composición de resina insaturada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde W comprende una conexión éster.

50 6. Composición de resina insaturada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde W comprende una conexión imida.

7. La composición de resina insaturada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha especie amínica polibásica tiene un peso molecular promedio en número de 140 a 20.000 g/mol, en donde dicho peso molecular promedio en número se determina como se establece en la descripción.

8. La composición de resina insaturada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina insaturada copolimerizable por radicales es un poliéster insaturado o una resina de éster vinílico.

60 9. La composición de resina insaturada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho aditivo de perfil bajo es un homopolímero o un copolímero de estireno con al menos 33% en peso de unidades repetidas derivadas del monómero de estireno.

10. La composición de resina insaturada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la especie

amínica polibásica es polietilenimina.

- 5 11. La composición de resina insaturada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la razón en peso de resina insaturada copolimerizable por radicales:monómero insaturado polimerizable es de 30-90:10-70.
12. La composición de resina insaturada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición comprende adicionalmente al menos 3% en peso de fibras cortadas, tejidas o enrolladas basado en el peso total de dicha composición de moldeo de resina insaturada.
- 10 13. Un artículo moldeado que comprende la composición de resina insaturada de cualquiera de las reivindicaciones anteriores después del moldeo, la polimerización de dicho monómero insaturado y el entrecruzamiento de dicha resina insaturada.
- 15 14. La composición de resina insaturada según cualquiera de las reivindicaciones 1-12 anteriores, en donde la cantidad de dicho aditivo para evitar la separación de fases está dentro de un intervalo de 0,5 a 5 partes en peso basado en la cantidad total de la resina insaturada y el monómero insaturado que es 100 partes en peso.
- 20 15. La composición de resina insaturada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-12 y 14, en donde dicho aditivo para evitar la separación de fases que es un producto de reacción de un poliéter funcionalizado de fórmula $R_1-(OC_8H_{28})_x-(OCH_2CH_2)_y-W-\phi-COOH$ con una especie amínica polibásica comprende uno o más grupos amino sin reaccionar que se funcionaliza adicionalmente mediante una reacción de salificación con una especie ácida seleccionada del grupo de ácidos mono- o policarboxílicos, ácidos minerales, fósforo y ácidos que contienen polioxometalatos o ácidos fuertes.