

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 300**

51 Int. Cl.:

**C04B 26/02** (2006.01)

**C08F 218/08** (2006.01)

**C08L 67/06** (2006.01)

**C04B 26/04** (2006.01)

**C04B 103/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2017 PCT/EP2017/054995**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2018 WO18157938**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2017 E 17710679 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3555019**

54 Título: **Uso de copolímeros de acetato de vinilo como aditivo reductor de la medida de contracción en sistemas de endurecimiento en frío**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.12.2020**

73 Titular/es:  
**WACKER CHEMIE AG (100.0%)  
Hanns-Seidel-Platz 4  
81737 München, DE**

72 Inventor/es:  
**ZARKA, MICHAEL TOBIAS y  
WEBER, KARL**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 797 300 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

Uso de copolímeros de acetato de vinilo como aditivo reductor de la medida de contracción en sistemas de endurecimiento en frío

5 La invención se refiere al uso de copolímeros de acetato de vinilo como aditivo reductor de la medida de contracción (aditivo de bajo perfil) en sistemas de endurecimiento en frío para la producción de materiales compuestos, en particular en hormigón polimérico.

10 En sistemas de endurecimiento en frío para la producción de materiales compuestos (composites), estos son aquellos que endurecen a  $< 60$  °C, preferiblemente a la temperatura ambiente, es decir a temperaturas  $\leq 40$  °C, se emplean por norma general como componentes de resinas de poliéster insaturadas (resinas UP) o resinas de éster vinílico (resinas VE). Estas composiciones de productos de polimerización reticulables en los radicales y de endurecimiento en frío contienen, además de ello, monómeros con grupos etilénicamente insaturados, por lo general estireno o monómeros de metacrilato. Estos monómeros se añaden a la composición de producto de polimerización reticulable en los radicales y de endurecimiento en frío con el fin de disolver al producto de polimerización reticulable y de garantizar que la composición de producto de polimerización reticulable en los radicales y de endurecimiento en frío sea una masa capaz de fluir. Para el inicio de la reticulación de la resina de poliéster o éster vinílico insaturada se emplean, por lo general, como iniciadores, peróxidos o hidroperóxidos. Para el endurecimiento en frío se emplean preferiblemente, además, aceleradores, con el fin de acelerar la descomposición del iniciador a estas bajas temperaturas, por ejemplo sales de cobalto.

20 Como otros componentes, las composiciones de producto polimerización reticulables en los radicales y de endurecimiento en frío contienen, eventualmente, además materiales fibrosos tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras naturales o correspondientes esterillas de fibras (materiales compuestos de plástico reforzado con fibras = materiales compuestos FRP) que conducen a un refuerzo de las partes componentes obtenibles mediante el endurecimiento de piezas componentes de producto de polimerización reticulables en los radicales.

25 Composiciones de productos de polimerización reticulables en los radicales, de endurecimiento en frío se emplean también para la producción de hormigón polimérico. Hormigón polimérico es un término genérico para materiales compuestos a base de cargas minerales, tales como cuarzo, basalto y granito, greda, arcilla esquistosa, perlita, que se presentan en determinada composición del tamaño de granos (curva granulométrica) y en lugar de cemento están ligados con una mezcla a base de resina de reacción, monómero, iniciador y acelerador.

30 Un problema en el caso del tratamiento de composiciones de productos de polimerización reticulables en los radicales para formar piezas componentes y materiales reforzados o con carga es su contracción en volumen durante el endurecimiento de la composición del producto de polimerización. Para la reducción de la contracción durante el endurecimiento se añaden, por lo tanto, a las composiciones de productos de polimerización reticulables en los radicales aditivos reductores de la medida de contracción, los denominados aditivos de bajo perfil (LPA). Aditivos de bajo perfil reducen la contracción durante el endurecimiento, eliminan tensiones propias, reducen la formación de microgrietas y facilitan el mantenimiento de tolerancias de acabado.

35 En el caso de los aditivos reductores de la contracción (aditivos de bajo perfil) se trata habitualmente de materiales termoplásticos, tales como poliestireno, poli(metacrilato de metilo) y, en particular, poli(acetato de vinilo) que a menudo contienen, además, unidades de comonómero carboxilo-funcionales. Aditivos de bajo perfil a base de acetato de vinilo y ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se describen, por ejemplo, en los documentos DE-OS 2163089, US 3.718.714 A o en el documento WO 2007/125035 A1. El documento DE-A 102007055694 da a conocer aditivos de bajo perfil a base de polímeros que se obtienen mediante polimerización de ésteres vinílicos y monómeros epoxi-funcionales etilénicamente insaturados y subsiguiente reacción análoga a la polimerización de los polímeros obtenidos de este modo con un ácido carboxílico etilénicamente insaturado.

45 Los polímeros descritos despliegan su efecto como aditivo reductor de la medida de contracción (LPA), pero solo en el caso del endurecimiento de composiciones de producto de polimerización reticulables bajo temperaturas elevadas de 60°C y más. A la temperatura ambiente, los LPA habituales no muestran actividad alguna o actividad suficiente alguna. En el caso de una pluralidad de procedimientos para la producción de piezas componentes de material compuesto, tal como el procedimiento de colocación manual o el procedimiento de infusión o inyección, por ejemplo la infusión en vacío o RTM-Light, el endurecimiento de las composiciones de productos de polimerización reticulables tiene lugar precisamente a temperaturas bajas de este tipo, por ejemplo a la temperatura ambiente. También hormigón polimérico fragua, por norma general, a la temperatura ambiente.

50 En el documento EP 224370 A2 se describe una composición de hormigón polimérico de fraguado en frío que se obtiene mediante mezcladura de resina de orto-poliéster insaturada, reticulante peroxidico, cargas minerales y polvo

de poliestireno como LPA y subsiguiente fraguado. En el documento US 6.034.155 A se describe una composición de hormigón polimérico de fraguado en frío en la que se emplea una resina híbrida de poliéster-poliuretano como LPA.

5 El documento EP 2356159 B1 describe polímeros de injerto especiales que son activos ya a temperatura ambiente como aditivos de bajo perfil. La preparación técnica de estos polímeros de injerto tiene lugar en este caso en una reacción compleja en tres etapas (polimerización en los radicales libres, reacción análoga a la polimerización y subsiguiente copolimerización de injerto en los radicales) que en la práctica conduce a costes elevados y a una capacidad de reproducción deficiente del efecto del LPA, dado que ya ligeras variaciones en la estructura molecular del copolímero de injerto pueden provocar grandes oscilaciones en la eficacia como "LPA a temperatura ambiente".

10 En el documento EP 337931 B1 se emplean como aditivo reductor de la medida de contracción copolímeros de acetato de vinilo-versatato de vinilo que se presentan como polvos de dispersión con una proporción de coloide protector de poli(alcohol vinílico) y agente antibloqueo inerte. Lo desventajoso ante todo es la elevada viscosidad que resulta en el caso de la mezclado con estireno o resina UP.

15 Ante estos antecedentes, existía la misión de proporcionar aditivos de bajo perfil (LPA) que actúen en contra de la contracción en el volumen en el transcurso del endurecimiento de composiciones de productos de polimerización reticulables en los radicales, incluso cuando el endurecimiento tenga lugar a bajas temperaturas de  $\leq 40^{\circ}\text{C}$ , que muestre una buena capacidad de elaboración, es decir, una baja viscosidad en mezclas con monómero (estireno) o resina UP y que, partiendo de monómeros comercialmente disponibles, sean accesibles en una copolimerización directa sencilla.

20 Objeto de la invención es el uso de copolímeros de acetato de vinilo como aditivo reductor de la medida de contracción (aditivo de bajo perfil) en sistemas de endurecimiento en frío para la producción de materiales compuestos, caracterizado porque se utilizan productos de copolimerización de acetato de vinilo de 40 a 95% en peso de acetato de vinilo y 5 a 60% en peso de uno o varios comonómeros del grupo que contiene ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 3 a 20 átomos de C, no ramificados o ramificados y ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de alcoholes con 2 a 15 átomos de C, no ramificados o ramificados, refiriéndose los datos en% en peso al peso total de los comonómeros y sumándose hasta 100% en peso.

Sistemas de endurecimiento en frío para la producción de materiales compuestos son aquellas composiciones de productos de polimerización reticulables en los radicales que endurecen a una temperatura de  $< 60^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ , de manera particularmente preferida de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $40^{\circ}\text{C}$ .

30 Como ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 3 a 20 átomos de C, no ramificados o ramificados, se prefieren propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos con 5 a 13 átomos C,  $\alpha$ -ramificados, por ejemplo pivalato de vinilo, VeoVa9<sup>R</sup>, VeoVa10<sup>R</sup> o VeoVa11<sup>R</sup> (nombres comerciales de la razón social Hexion). Particularmente preferidos son laurato de vinilo (el nombre comercial de la razón social Wacker Chemie es Versa<sup>R</sup> 12) y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos con 9 a 10 átomos de C,  $\alpha$ -ramificados (VeoVa9<sup>R</sup> y VeoVa10<sup>R</sup>). El más preferido es laurato de vinilo (dodecanoato de vinilo).

35 Como ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de alcoholes con 2 a 15 átomos de C, no ramificados o ramificados, se prefieren acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-, iso- y t-butilo, metacrilato de n-, iso- y t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de norbornilo. Particularmente preferido es acrilato de n-butilo.

40 En general, se utilizan copolímeros de 40 a 95% en peso, preferiblemente de 55 a 95% en peso de acetato de vinilo y 5 a 60% en peso, preferiblemente 5 a 45% en peso de los ésteres vinílicos mencionados y/o ésteres del ácido (met)acrílico mencionados, en cada caso referido al peso total de los comonómeros para la preparación de los copolímeros de acetato de vinilo. Los más preferidos son copolímeros de 55 a 95% en peso de acetato de vinilo con 5 a 45% en peso, referido al peso total de los comonómeros, de uno o varios comonómeros del grupo que contiene laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos con 9 a 10 átomos de C,  $\alpha$ -ramificados (VeoVa9<sup>R</sup>, VeoVa10<sup>R</sup>) y acrilato de n-butilo. Los más preferidos son copolímeros de 55 a 95% en peso de acetato de vinilo y 5 a 45% en peso de laurato de vinilo, referido al peso total de los monómeros. Preferiblemente, no se copolimerizan otros comonómeros que acetato de vinilo y los mencionados ésteres vinílicos y ésteres del ácido (met)acrílico.

50 Los copolímeros de acetato de vinilo tienen pesos moleculares medios numéricos Mn de preferiblemente 2.000 a 200.000 g/mol, de manera particularmente preferida de 4.000 a 100.000 g/mol y lo más preferiblemente de 8.000 a 35.000 g/mol. Los datos con respecto a los pesos moleculares Mn se refieren al método de determinación mediante SEC ("Cromatografía de exclusión por tamaño") bajo el empleo de un patrón de poliestireno en THF a  $60^{\circ}\text{C}$ .

La polimerización se lleva a cabo, por lo general, en presencia de iniciadores en los radicales y mediante procedimientos de polimerización en masa o en solución en los radicales. En el caso de la realización del procedimiento de polimerización en solución preferido, como disolventes se emplean preferiblemente un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos o una mezcla de uno o varios disolventes orgánicos y agua. Disolventes preferidos o componentes disolventes preferidos en mezclas de disolventes se eligen del grupo de los alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos y agua. Disolventes particularmente preferidos son alcoholes alifáticos con 1 a 6 átomos de C, tales como metanol, etanol, n-propanol o i-propanol, cetonas tales como acetona o metiletilcetona, ésteres, tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo o acetato de butilo o agua. Los más preferidos son metanol, i-propanol, acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de butilo.

La temperatura de polimerización para la preparación de los copolímeros de acetato de vinilo asciende a 20°C hasta 160°C, preferiblemente a 40°C hasta 140°C. Por lo general, se polimeriza a la presión normal bajo reflujo.

Iniciadores en los radicales adecuados son, por ejemplo, iniciadores solubles en aceites tales como peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxineodecanoato de t-butilo, peróxido de dibenzoilo, peroxipivalato de t-amilo, di-(2-etilhexil)peroxidicarbonato, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano y di-(4-t-butilciclohexil)peroxidicarbonato. Son también adecuados iniciadores azo, tales como azobisisobutironitrilo. Los iniciadores se emplean, por lo general, en una cantidad de 0,005 a 3,0% en peso, preferiblemente de 0,01 a 1,5% en peso, en cada caso referido al peso total de los monómeros para la preparación de los copolímeros.

La velocidad de polimerización puede controlarse mediante la temperatura, los tiempos de semivida de los iniciadores, mediante el uso de aceleradores del iniciador o mediante la concentración del iniciador.

El ajuste del peso molecular y del grado de polimerización es conocido por el experto en la materia. Este ajuste puede tener lugar, por ejemplo, mediante la adición de reguladores, mediante la relación de disolvente a monómeros, mediante variación de la concentración de iniciador, mediante la variación de la dosificación de monómeros y mediante variación de la temperatura de polimerización. Reguladores o agentes de transferencia de la cadena son, por ejemplo, alcoholes, tales como metanol, etanol e isopropanol, aldehídos o cetonas, tales como acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, acetona o metiletilcetona, pero también compuestos con contenido en grupos mercapto, tales como dodecilmercaptano, ácido mercaptopropiónico o siliconas con contenido en grupos mercapto.

La polimerización puede llevarse a cabo bajo la presencia de todos los componentes o de componentes individuales de la mezcla de reacción, o bajo la presencia parcial y dosificación posterior de todos los componentes o componentes individuales de la mezcla de reacción, o después del procedimiento de dosificación sin colector de carga previa.

Monómeros residuales volátiles y otros componentes volátiles pueden también separarse mediante destilación o procedimientos de arrastre, preferiblemente a presión reducida.

La composición de las recetas para los sistemas de endurecimiento en frío para la producción de materiales compuestos, así como las cantidades de partida de los aditivos de bajo perfil dependen del procedimiento de preparación elegido y son conocidos por el experto en la materia. Composiciones de productos de polimerización de endurecimiento en frío y reticulables en los radicales adecuadas contienen como componentes base a) al menos una resina de poliéster reticulable e insaturada (resina UP) o resina de éster vinílico (resina VE), b) al menos un monómero con un grupo etilénicamente insaturado, c) al menos un iniciador del grupo de los peróxidos o hidroperóxidos, d) al menos un acelerador, e) eventualmente materiales fibrosos y f) eventualmente cargas minerales.

En general, los copolímeros de acetato de vinilo se aplican como aditivo reductor de la contracción en una solución al 10 a 70% en peso, preferiblemente en una solución al 30 a 50% en peso, en monómeros etilénicamente insaturados, preferiblemente estireno o metacrilatos, tales como metacrilato de metilo (MMA), dimetacrilato de 1,3-butanodiol (1,3-BDDMA) y dimetacrilato de 1,4-butanodiol (1,4-BDDMA). De manera particularmente preferida, los copolímeros de acetato de vinilo se aplican en una solución al 30 a 50% en peso en estireno, 1,4-BDDMA o 1,3-DBBMA. Para la mejora de la resistencia mecánica después del endurecimiento pueden añadirse a las soluciones eventualmente 1 a 20% en peso, referido al copolímero de acetato de vinilo, de acrilatos o metacrilatos funcionales, tales como trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA).

La cantidad de partida de los copolímeros de acetato de vinilo como aditivo reductor de la medida de contracción asciende, por lo general, a 4 a 20% en peso, preferiblemente a 10 a 20% en peso, referido al peso total de resina a) y monómero b) y copolímero de acetato de vinilo.

Resinas de poliéster insaturadas (resinas UP) adecuadas como resina a) se pueden adquirir en el comercio y son accesibles mediante policondensación de ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados y

saturados con polioles. Resinas de éster vinílico (resinas VE) adecuadas como resina a) son adquiribles en el comercio y accesibles mediante esterificación de resinas epoxídicas con ácido acrílico o metacrílico.

5 Las composiciones de productos de polimerización reticulables en los radicales y de endurecimiento en frío contienen, además, monómeros b) con grupos etilénicamente insaturados, por lo general, estireno o monómeros de metacrilato, tales como metacrilato de metilo (MMA) o dimetacrilato de 1,3- o 1,4-butanodiol. Estos monómeros se añaden a la composición de producto de polimerización reticulable en los radicales y de endurecimiento en frío con el fin de disolver al producto de polimerización reticulable y de garantizar que la composición de producto de polimerización reticulable en los radicales y de endurecimiento en frío sea una masa capaz de fluir.

10 Para el inicio de la reticulación de la resina de poliéster o de éster vinílico insaturada se emplean en las composiciones de producto de polimerización reticulables en los radicales y de endurecimiento en frío, como iniciadores c), peróxidos o hidroperóxidos. Peróxidos o hidroperóxidos adecuados, así como sus cantidades de partida son conocidas por el experto en la materia y adquiribles en el comercio, por ejemplo hidroperóxido de cumol, peróxido de dibenzoilo o peróxido de metiletilcetona.

15 En las composiciones de productos de polimerización reticulables en los radicales y de endurecimiento en frío se emplean preferiblemente, además, aceleradores d) con el fin de acelerar la descomposición del iniciador a estas bajas temperaturas. Aceleradores adecuados, así como sus cantidades de partida son conocidas por el experto en la materia y se pueden adquirir en el comercio, por ejemplo, sales de cobalto, tales como octoato de cobalto, neodecanoato de cobalto o naftenato de cobalto.

20 Las composiciones de producto de polimerización reticulables en los radicales y de endurecimiento en frío pueden contener, eventualmente, además, otros aditivos, tales como materiales fibrosos e) o cargas f) o coadyuvantes de elaboración, tales como espesantes.

25 Materiales fibrosos e) adecuados son, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras naturales o correspondientes esterillas de fibras (materiales compuestos de plástico reforzado con fibras = materiales compuestos FRP), que conducen a un refuerzo de las piezas componentes de material compuesto obtenibles mediante composiciones de producto de polimerización reticulables en los radicales y de endurecimiento en frío.

30 Las composiciones de producto de polimerización reticulables en los radicales y de endurecimiento en frío pueden emplearse también para la producción de hormigón polimérico. Hormigón polimérico es un término genérico para materiales compuestos a base de cargas minerales, tales como cuarzo, basalto, granito, greda, arcilla esquistosa, perlita, que se presentan en determinada composición del tamaño de granos (curva granulométrica) y que en lugar de cemento están ligados con una mezcla a base de resina de reacción, iniciador y acelerador. El cemento se emplea en el hormigón polimérico, en todo caso, solo como carga para ampliar el granulado de roca en el intervalo de grano más fino y en el hormigón polimérico no asume efecto ligante alguno. Aplicaciones habituales para el hormigón polimérico son, por ejemplo, tubos, placas, pozos, segmentos de pared.

35 Mediante el uso de los copolímeros de acetato de vinilo como aditivo reductor de la medida de contracción (aditivos de bajo perfil) se obtienen resinas de UP y VE curadas (productos colados de resina pura), piezas de material sintético reforzadas con fibras o masas de moldeo con cargas y materiales minerales ligados con resina UP o con resina VE (hormigón polimérico) con una contracción claramente reducida o con expansión a temperaturas de endurecimiento por debajo de 60°C, en particular durante el endurecimiento a temperatura ambiente ( $\leq 40^\circ\text{C}$ ).

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación adicional de la invención, sin limitar a ésta de modo alguno.

40 **Ejemplo 1:**

Preparación de un copolímero de acetato de vinilo 1

45 En un recipiente agitador de vidrio de 2 l con agitador de anclaje, refrigerador de reflujo y dispositivos dosificadores se dispusieron 40,0 g de acetato de vinilo, 21,2 g de laurato de vinilo, 22,1 g de isopropanol y 0,5 g de PPV (perpivalato de t-butilo, solución al 75% en compuestos alifáticos). A continuación, el colector de carga previa se calentó a 70°C bajo nitrógeno a un número de revoluciones del agitador de 200 rpm. Después de alcanzar la temperatura interna de 70°C, se aportaron dosificadamente 200,0 g de acetato de vinilo, 81,7 g de laurato de vinilo, 6,2 g de isopropanol y solución de iniciador (0,8 g de PPV). La solución monomérica se aportó dosificadamente en el espacio de 240 minutos y la solución de iniciador se aportó dosificadamente en el espacio de 300 minutos. Después de finalizar las dosificaciones de iniciador se continuó polimerizando todavía durante 3 horas a 80°C. Bajo vacío y a temperatura elevada se separaron por destilación los componentes volátiles.

50

La viscosidad según Höppler del copolímero, determinada según la Norma DIN 53015 (al 10% en acetato de etilo a 20°C) ascendió a 2,4 mPas, su peso molecular medio numérico  $M_n$  ascendió a 15000 g/mol, su peso molecular medio ponderal  $M_w$  ascendió a 55400 g/mol, determinado mediante cromatografía de exclusión por tamaño en THF a 60°C frente a patrones de poliestireno estrechamente distribuidos.

## 5 Ejemplo 2:

Preparación de un copolímero de acetato de vinilo 2

En un recipiente agitador de vidrio de 2 l con agitador de anclaje, refrigerador de reflujo y dispositivos dosificadores se dispusieron 40,0 g de acetato de vinilo, 21,2 g de VeoVa<sup>R</sup> 10, 22,1 g de isopropanol y 0,5 g de PPV (perpivalato de t-butilo, solución al 75% en compuestos alifáticos). A continuación, el colector de carga previa se calentó a 70°C bajo nitrógeno a un número de revoluciones del agitador de 200 rpm. Después de alcanzar la temperatura interna de 70°C, se aportaron dosificadamente 200,0 g de acetato de vinilo, 81,7 g de VeoVa<sup>R</sup> 10, 6,2 g de isopropanol y solución de iniciador (0,8 g de PPV). La solución monomérica se aportó dosificadamente en el espacio de 240 minutos y la solución de iniciador se aportó dosificadamente en el espacio de 300 minutos. Después de finalizar las dosificaciones de iniciador, se continuó polimerizando todavía durante 3 horas a 80°C. Bajo vacío y a temperatura elevada se separaron por destilación los componentes volátiles.

La viscosidad según Höppler del copolímero, determinada según la Norma DIN 53015 (al 10% en acetato de etilo a 20°C) ascendió a 2,5 mPas, su peso molecular medio numérico  $M_n$  ascendió a 14000 g/mol, su peso molecular medio ponderal  $M_w$  ascendió a 53400 g/mol, determinado mediante cromatografía de exclusión por tamaño en THF a 60°C frente a patrones de poliestireno estrechamente distribuidos.

## 20 Ejemplo 3:

Preparación de un copolímero de acetato de vinilo 3

En una caldera con agitador se dispusieron 2 kg de isopropanol junto con 33,6 kg de acetato de vinilo, 8,4 kg de laurato de vinilo y 10 g de peroxo-2-etilhexanoato de t-butilo, y la polimerización se inició mediante calentamiento a 72°C. Para el arranque se añadieron otra vez 7 g de peroxo-2-etilhexanoato de butilo y luego se aportaron dosificadamente 170 g de peroxo-2-etilhexanoato de butilo en 700 g de isopropanol a lo largo de 6 horas. 240 minutos después del arranque, se comenzó con la dosificación de 28 kg de acetato de vinilo y la dosificación se prolongó a lo largo de un espacio de tiempo de 120 minutos. Después de finalizada la dosificación de acetato de vinilo, se continuó agitando todavía durante 60 minutos, la temperatura se elevó a 120°C, en la caldera se hizo el vacío y el disolvente y el monómero residual se separaron por destilación.

La viscosidad según Höppler del copolímero, determinada según la Norma DIN 53015 (al 10% en acetato de etilo a 20°C) ascendió a 5,5 mPas, su peso molecular medio numérico  $M_n$  ascendió a 14000 g/mol, su peso molecular medio ponderal  $M_w$  ascendió a 137000 g/mol, determinado mediante cromatografía de exclusión por tamaño en THF a 60°C frente a patrones de poliestireno estrechamente distribuidos.

Ensayo del uso de los copolímeros de acetato de vinilo como aditivo reductor de la medida de contracción (LPA):

### 35 1.) Endurecimiento de las composiciones de resina UP a 23°C:

A partir de las materias primas recogidas en la Tabla 1 se preparó una mezcla y se desgasificó brevemente. Se determinó la densidad  $D_v$  de la mezcla desgasificada y luego la mezcla se vertió en un molde y se endureció a la temperatura ambiente (23°C) durante 48 horas. Finalmente, se determinó la densidad  $D_H$  del cuerpo moldeado endurecido. La contracción se determinó mediante la comparación de la densidad  $D_v$  de la mezcla antes del endurecimiento con la densidad  $D_H$  del cuerpo moldeado después del endurecimiento con la fórmula  $\text{Contracción (\%)} = (D_H - D_v / D_H) \times 100$  (Tabla 2). Los valores negativos indican que el cuerpo moldeado era después del endurecimiento mayor que la forma original.

La densidad se midió en cada caso con el aparato de medición de la densidad DMA 38 (fabricante: Anton Paar GmbH) a la temperatura ambiente (23 °C).

45 Tabla 1: Formulación de los cuerpos moldeados de material sintético:

Tipo	Materia prima	Partes en peso
Palapreg® P18-03	Resina UP (aprox. Al 65,0% en estireno)	80,0
LPA	LPA (al 40% en estireno)	20,0

Tipo	Materia prima	Partes en peso
Butanox® M 50	Peróxido	1,5
Akzo Nobel NL-49	Acelerador (al 1% Co en éster)	0,5

Como aditivos de perfil bajo (LPA) se emplearon:

LPAV1 (comparación):

Vinnapas® C501 (poli(acetato de vinilo) modificado con ácido de Wacker Chemie AG).

5 LPAV2 (comparación):

Vinnapas® B 100 SP (poli(acetato de vinilo) modificado con ácido de Wacker Chemie AG).

LPAV3 (comparación):

Degalan LP 53/13 (poli(metacrilato de metilo) modificado con ácido de Evonik AG).

LPAV4 (comparación):

10 Modiper® SV10 A (copolímero de bloques de estireno/acetato de vinilo modificado con ácido de Nippon Oil and Fats Company, Limited).

LPA1:

Copolímero de acetato de vinilo con 1 a 70% en peso de acetato de vinilo y 30% en peso de laurato de vinilo.

LPA2:

15 Copolímero de acetato de vinilo con 2 a 70% en peso de acetato de vinilo y 24% en peso de VeoVa<sup>R</sup> 10 y 6% en peso de laurato de vinilo.

LPA3:

Copolímero de acetato de vinilo con 3 con 88% en peso de acetato de vinilo y 12% en peso de laurato de vinilo.

Tabla 2: Contracción de los cuerpos moldeados:

LPA	Densidad D <sub>v</sub> de la mezcla antes del endurecimiento [g/mm <sup>3</sup> ]	Densidad D <sub>H</sub> del cuerpo moldeado después del endurecimiento a 23°C [g/mm <sup>3</sup> ]	Contracción [%]
-	1,093	1,195	8,53
LPA1	1,055	1,047	-0,76
LPA2	1,059	1,077	1,67
LPA3	1,052	1,063	1,03
LPAV1	1,062	1,150	7,65
LPAV2	1,064	1,162	8,43
LPAV3	1,063	1,149	7,48
LPAV4	1,041	1,112	6,38

20 De la Tabla 2 se desprende que LPAs habituales (LPAV1 – LPAV4) no son o apenas son eficaces a la temperatura ambiente (aquí 23°C). Las sustancias comparativas LPAV1 a LPAV4 mostraron, con respecto a las formulaciones de acuerdo con la invención con copolímeros de acetato de vinilo (LPA1, LPA2 y LPA3) en el endurecimiento a la temperatura ambiente apenas actividad alguna.

25 Los copolímeros de acetato de vinilo hidrófobos LPA1, LPA2 y LPA3, por el contrario, ya eran muy eficaces a 23°C, de modo que resultó una contracción claramente reducida en el caso de LPA1, incluso una ligera expansión.

2.) Fraguado de composiciones de hormigón polimérico a 23°C:

30 A partir de las materias primas recogidas en la Tabla 3 se preparó una mezcla de hormigón polimérico, y la mezcla se vertió en un molde y se fraguó durante 48 horas a la temperatura ambiente (23°C). Para ello, la mezcla se cargó en un molde de silicona con las medidas internas de 10 mm x 50 mm x 1000 mm, sobre cuyo suelo se dispuso como contratracción una chapa perforada (1000 mm x 50 mm x 1 mm). Si la masa de hormigón polimérico se contrae durante el fraguado, entonces la probeta se comba hacia arriba, aumentando la comba con la contracción. La altura de la comba en el centro de la probeta frente a los extremos de la probeta se midió en mm. La contracción lineal se calculó a partir de ello con la fórmula: Grosor (mm) x comba (mm) / 125 (mm x m) = mm/m.

## ES 2 797 300 T3

La contracción lineal de 1 mm/m corresponde entonces a 0,1%.

Tablas 3 y 4:

Formulación y ensayo de cuerpos moldeados de hormigón polimérico:

Tabla 3:

Operación de ensayo (TR), componentes en partes en peso	TR1	TR2	TR3	TR4
Arena de cuarzo 8a - HR 0,1 - 0,6 T	26,7	26,7	26,7	26,7
Arena de cuarzo 4extra - HR 1 - 1,8 T	26,7	26,7	26,7	26,7
Arena de cuarzo F 36	26,7	26,7	26,7	26,7
Palatal P61/02 resina UP de Aliancys AG	20	17	14	13
Acelerador NL-49P Co-acelerador de AkzoNobel	0,5	0,1	0,1	0,1
Curox M-312 endurecedor epoxídico United Initiators	1	1	1	1
Solución de LPA3 (al 40% en estireno)	0	3	6	7
Contracción lineal%	0,43	0,20	0,08	0,03

5

Tabla 4:

Operación de ensayo (TR), componentes en partes en peso	TR5	TR6	TR7
Arena de cuarzo 8a - HR 0,1 - 0,6 T	17,5	17,5	27,5
Arena de cuarzo 4extra - HR 1 - 1,8 T	0	0	0
Arena de cuarzo F 36	17,5	17,5	17,5
Palatal P61/02 resina UP de Aliancys AG	25	16,25	16,25
Acelerador NL-49P Co-acelerador de AkzoNobel	0,1	0,07	0,07
Curox M-312 endurecedor epoxídico United Initiators	1	1	1
Solución de LPA3 (al 40% en estireno)	0	8,75	8,75
Greda Omyacarb - 40 GU de Omya	40	40	30
Contracción lineal%	0,63	0,01	0,02

Discusión de los resultados.

10 El producto de copolimerización de acetato de vinilo-laurato de vinilo empleado en la formulación de cuerpos  
 moldeados de hormigón polimérico se distingue porque la viscosidad en una solución de estireno al 40% en peso  
 asciende solo a aprox. 1000 mPas (viscosidad según Brookfield a 23 °C, 100 rpm, husillo 4). Viscosidades bajas de  
 este tipo son esenciales para una buena humectación de las fibras o bien de las cargas y son una premisa para las  
 recetas con elevadas porciones de sólidos o bien de fibras. Los copolímeros de acetato de vinilo-versatato de vinilo  
 15 redispersables, mencionados en el documento EP 337931 B1 como aditivo reductor de la medida de contracción  
 conducen, por el contrario, ya en el caso de una concentración de 20% en peso en estireno a una viscosidad de  
 100000 mPas y más (viscosidad según Brookfield a 23°C, 100 rpm, husillo 4).

Los productos de copolimerización de acetato de vinilo actúan ya en el caso de una proporción muy baja muy  
 efectivamente como aditivo reductor de la contracción en formulaciones de hormigón polimérico. La operación de

## ES 2 797 300 T3

ensayo TR3 demuestra que, ya en el caso de una porción muy baja de 6% en peso se obtiene una disminución clara de la contracción (% en peso referido al peso total de resina a) y monómero b) y copolímero de acetato de vinilo.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de copolímeros de acetato de vinilo como aditivo reductor de la medida de contracción en sistemas de endurecimiento en frío que se endurecen a una temperatura de < 60°C, para la producción de materiales compuestos, caracterizado por que se utilizan productos de copolimerización de acetato de vinilo de 40 a 95% en peso de acetato de vinilo y 5 a 60% en peso de uno o varios comonómeros del grupo que contiene ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 3 a 20 átomos de C, no ramificados o ramificados, y ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de alcoholes con 2 a 15 átomos de C, no ramificados o ramificados, refiriéndose los datos en% en peso al peso total de los comonómeros y sumándose hasta 100% en peso.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que se utilizan productos de copolimerización de 55 a 95% en peso de acetato de vinilo y 5 a 45% en peso de comonómeros, referidos al peso total de los monómeros.
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se utiliza un producto de copolimerización de acetato de vinilo de acetato de vinilo y uno o varios comonómeros del grupo que contiene laurato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos con 9 a 10 átomos de C,  $\alpha$ -ramificados.
4. Uso según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se utiliza un producto de copolimerización de acetato de vinilo de acetato de vinilo y uno o varios comonómeros del grupo que contiene acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-, iso- y t-butilo, metacrilato de n-, iso- y t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de norbornilo.
5. Uso según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el producto de copolimerización de acetato de vinilo no contiene co-polimerizados otros comonómeros.
6. Uso según las reivindicaciones 1 a 5, como aditivo reductor de la medida de contracción en composiciones de productos de polimerización de endurecimiento en frío y reticulables en los radicales que como componentes base contienen a) al menos una resina de poliéster reticulable e insaturada (resina UP) o resina de éster vinílico (resina VE), b) al menos un monómero con un grupo etilénicamente insaturado, c) al menos un iniciador del grupo de los peróxidos o hidroperóxidos, d) al menos un acelerador, e) eventualmente materiales fibrosos y f) eventualmente cargas minerales.
7. Uso según la reivindicación 6, como aditivo reductor de la medida de contracción con cargas minerales y eventualmente cemento en hormigón polimérico.
8. Composición de producto de polimerización de endurecimiento en frío y reticulable en los radicales, que se endurece a una temperatura de < 60°C, que contiene
- a) al menos una resina de poliéster o resina de éster vinílico reticulable e insaturada,
  - b) al menos un monómero con un grupo etilénicamente insaturado,
  - c) al menos un iniciador del grupo de los peróxidos o hidroperóxidos,
  - d) al menos un acelerador del grupo de las sales de cobalto,
  - e) eventualmente materiales fibrosos y
  - f) eventualmente cargas minerales,
- caracterizada por que como aditivo reductor de la medida de contracción se utiliza un producto de copolimerización de acetato de vinilo de 40 a 95% en peso de acetato de vinilo y 5 a 60% en peso de uno o varios comonómeros del grupo que contiene ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 3 a 20 átomos de C, no ramificados o ramificados y ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de alcoholes con 2 a 15 átomos de C, no ramificados o ramificados, refiriéndose los datos en% en peso al peso total de los comonómeros y sumándose hasta 100% en peso.
9. Composición de producto de polimerización de endurecimiento en frío y reticulable en los radicales según la reivindicación 8, que contiene
- f) al menos una carga mineral del grupo que contiene cuarzo, basalto, granito, greda, arcilla esquistosa, perlita, cemento.
10. Hormigón polimérico, obtenido con una composición de producto de polimerización de endurecimiento en frío y reticulable en los radicales según la reivindicación 9.