



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 810**

51 Int. Cl.:

C08L 67/06 (2006.01)

C08L 31/04 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08K 5/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05707186 .2**

96 Fecha de presentación : **02.02.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1716205**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2006**

54

Título: **Composiciones de resinas de poliéster no saturado o resina de vinil éster.**

30

Prioridad: **17.02.2004 EP 04075482**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2009

73

Titular/es: **DSM IP Assets B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72

Inventor/es:
Jansen, Johan, Franz, Gradus, Antonius y
Kraeger, Ivo, Ronald

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 310 810 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

Composiciones de resinas de poliéster no saturado o resina de vinil éster.

La presente invención se refiere a un método para proporcionar composiciones de resinas de poliéster no saturado y resinas de vinil éster que contienen un inhibidor fenólico. Las composiciones de resinas de poliéster no saturado y resinas de vinil éster de acuerdo con la invención muestran una tendencia de desviación reducida del tiempo de gelificación con respecto a las composiciones de resina del estado del arte. La presente invención además se refiere también a objetos y partes estructurales preparados a partir de tales composiciones de resinas de poliéster no saturado y resinas de vinil éster. Se considera que los objetos y las partes estructurales, de la manera en que están concebidos aquí, tienen un grosor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. El término "objetos y partes estructurales", de la manera en que están concebidos aquí, también incluye composiciones de resina curadas que son usadas en el campo del anclaje químico, construcción, techos, pisos, aspas de molino de viento, contenedores, tanques, tuberías, piezas de automóviles, botes, etc.

De la manera en que está concebido aquí, el término desviación del tiempo de gelificación (para un período de tiempo específicamente seleccionado, por ejemplo, 30 ó 60 días) refleja el fenómeno, de que - cuando la curación es realizada en otro momento que no sea el momento de referencia estándar para la curación 24 horas después de la preparación de la resina - el tiempo de gelificación observado es diferente al del punto de referencia. Para las resinas de poliéster no saturado y resinas de vinil éster, como pueden ser curadas generalmente bajo la influencia de peróxidos, el tiempo de gelificación representa el tiempo transcurrido en la fase de curación de la resina para aumentar la temperatura de 25°C a 35°C. Normalmente esto corresponde al tiempo de fluidez (o viscosidad) de la resina que aún permanece en un rango donde la resina puede ser manipulada fácilmente. En operaciones de molde cerrado, por ejemplo, es muy importante que este período de tiempo sea conocido. Mientras menor sea la desviación del tiempo de gelificación, más fácil será predecir el comportamiento de la resina (y las propiedades resultantes del material curado).

W. D. Cook y *otros* en Polym. Int. Vol.50, 2001, en las páginas 129-134 describen en un interesante artículo varios aspectos del control del tiempo de gelificación y del comportamiento exotérmico durante la curación de las resinas de poliéster no saturado. También demuestran cómo puede ser seguido el comportamiento exotérmico durante la curación de tales resinas. Las figuras 2 y 3 de este artículo muestran los tiempos de gelificación en las partes inferiores de las exotermas medidas. Debido a que estos autores se enfocan en las exotermas como un todo, también introdujeron alguna corrección a las exotermas para la pérdida de calor. Como puede ser apreciado en las figuras, sin embargo, tal corrección para la pérdida de calor no es relevante para los tiempos de gelificación por debajo de 100 minutos.

La desviación del tiempo de gelificación (en lo adelante "Gtd") puede ser expresada en una fórmula como sigue:

$$Gtd = (T_{25-35^{\circ}\text{C a x días}} - T_{25-35^{\circ}\text{C a 1 día}}) / T_{25-35^{\circ}\text{C a 1 día}} \times 100\% \quad (\text{fórmula 1})$$

En esta fórmula $T_{25-35^{\circ}\text{C}}$ (que también puede ser representada por T_{gel}) representa, como se ha mencionado anteriormente, el tiempo transcurrido en la fase de curación de la resina para aumentar la temperatura de 25°C a 35°C. La referencia adicional para "a x días" muestra a los cuántos después días de la preparación de la resina es efectuada la curación.

Todas las resinas de poliéster, por su naturaleza, experimentan algunos cambios con el tiempo a partir de su producción hasta su curación real. Una de las características en las cuales se hacen visibles tales cambios es la desviación del tiempo de gelificación. Los sistemas de resina de poliéster no saturado o de vinil éster del estado del arte son curados generalmente por medio de sistemas de iniciación. En general, tales sistemas de resina de poliéster no saturado o de vinil éster son curados bajo la influencia de peróxidos y son acelerados previamente por la presencia de compuestos de metal, especialmente sales de cobalto, aminas terciarias y mercaptanos como aceleradores. El naftenato de cobalto y el octanato de cobalto son los más ampliamente usados como aceleradores. Además de aceleradores, las resinas de poliéster usualmente también contienen inhibidores para asegurar que los sistemas de resina no gelifiquen prematuramente (es decir que tengan una buena estabilidad de almacenamiento). Además, los inhibidores son usados para asegurar que los sistemas de resina tengan un tiempo de gelificación apropiado y/o para ajustar el valor del tiempo de gelificación del sistema de resina a un valor aún más conveniente. Comúnmente son usados inhibidores fenólicos. Por consiguiente, las resinas de poliéster no saturado y las resinas de vinil éster que contienen un inhibidor fenólico son bien conocidas en las resinas del estado del arte.

Un excelente artículo de revista de M. Malik y *otros* en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40(2&3), p. 139-165 (2000) ofrece una buena panorámica del estado actual de estos sistemas de resina. La curación es abordada en el capítulo 9. La inhibición ocurre predominantemente en la fase de inducción del proceso de curación, en la cual el inhibidor consume radicales libres, y tiene lugar una polimerización muy pequeña. La inhibición mediante inhibidores fenólicos, por ejemplo, por hidroquinonas, durante la preparación de la resina es abordada en el capítulo 3. Para la discusión del control del tiempo de gelificación puede hacerse referencia al artículo de Cook y *otros*, como ha sido mencionado anteriormente. Dicho artículo, sin embargo, no presenta ninguna indicación en cuanto a los problemas de desviación del tiempo de gelificación que son solucionados de acuerdo con la presente invención.

El fenómeno de desviación del tiempo de gelificación, de hecho, hasta ahora ha conseguido bastante poca atención en la literatura. Hasta ahora la mayor atención en la literatura ha sido concedida a aspectos de la aceleración del tiempo de gelificación en general, y a mejorar la vida útil o el tiempo de almacenamiento de las resinas. Los últimos aspectos, sin embargo, no están necesariamente correlacionados con aspectos de la desviación del tiempo de gelificación y por tanto, la literatura hasta ahora ofrece muy pocas sugerencias con respecto a posibles soluciones para mejorar (es decir, disminuir) la desviación del tiempo de gelificación. Por ejemplo, puede ser hecha referencia a una ponencia presentada por M. Belford y otros, en la Fire Retardant Chemicals Association Spring Conference, 10-13 de marzo de 2002 donde el efecto de la reducción del tiempo de gelificación de una nueva dispersión de pentóxido de antimonio (NYACOL APE 3040) ha sido abordado en las resinas de poliéster retardadoras del fuego promovidas con cobalto.

Consecuentemente, para las resinas de poliéster no saturado y resinas de vinil éster que son parte del estado actual del arte sigue siendo necesario encontrar sistemas de resina que muestren desviación reducida del tiempo de gelificación, o en otras palabras, sistemas de resinas que tengan solamente una ligera desviación del tiempo de gelificación. Preferiblemente las propiedades mecánicas de la composición de resina después de la curación no son afectadas (o mejoradas) como resultado de los cambios en la composición de resina para lograr la desviación reducida del tiempo de gelificación.

Los presentes inventores ahora encontraron sorprendentemente que las composiciones de resina de poliéster no saturado o de resina de vinil éster que contienen un inhibidor fenólico (y que no sufren el problema de desviación del tiempo de gelificación) podrían ser obtenidas produciendo primero una composición primaria de resina de poliéster no saturado o de resina de vinil éster que contenga un inhibidor fenólico siendo seleccionado el inhibidor fenólico del grupo de compuestos fenólicos cuya entalpía de disociación del enlace O-H está en el rango de 78 a 91 kcal/mol (es decir de alrededor de 326 a 381 kJ/mol), y añadiendo posteriormente a dicha composición primaria de resina de poliéster no saturado o resina de vinil éster un compuesto de radical N-oxil y un compuesto de amina, para lo cual la relación molar del inhibidor fenólico contra el compuesto de radical N-oxil es seleccionada en el rango de 30:1 a 1:2, preferiblemente de 20:1 a 1:1,5, más preferiblemente de 3:1 a 1:1.

De esta forma, de acuerdo con la invención, primero es producida una composición primaria de resina no saturada o de resina de vinil éster que contiene un inhibidor fenólico específicamente seleccionado, y después es añadido a la misma un compuesto de radical N-oxil específicamente seleccionado así como un compuesto de amina, con la relación molar del inhibidor fenólico contra el compuesto de radical N-oxil seleccionada entre los rangos específicos. El orden para añadir el compuesto de radical N-oxil y el compuesto de amina (a la composición primaria de resina no saturada o de resina de vinil éster que contiene un inhibidor fenólico específicamente seleccionado producido) no es importante.

En particular, el compuesto de radical N-oxil es un radical N-oxil o un compuesto capaz de formar un radical N-oxil (-NO-) estable mediante disociación de un enlace NO-E, donde E representa un grupo seleccionado de hidrógeno, C₁₋₁₈ alquileo, C₅₋₁₈ cicloalquileo, C₁₋₄ alquileo substituido por fenilo el cual es por si mismo opcionalmente substituido por uno o dos C₁₋₄ alquilo, y donde la entalpía de disociación del enlace (O-H) de dicho enlace -NO-E, asumiendo que E es un átomo de hidrógeno, es menor que 73 kcal/mol (es decir menor que alrededor de 305 kJ/mol). 1 Kcal/mol es igual a 4,184 kJ/mol.

De la manera en que está concebida aquí, la entalpía de disociación del enlace O-H (en adelante también denominada como "BDE") para el inhibidor fenólico refleja la energía necesaria para romper el enlace O-H en la molécula. El valor BDE puede ser determinado, por ejemplo, por métodos calorimétricos fotoacústicos como es descrito en general por Laarhoven y otros en Acc. Chem. Res, 32 (1999), páginas 342-349 y para los enlaces de hidrógeno fenólico por de Heer y otros en J. Org. Chem. 04 (1999), en las páginas 6969-6975. La entalpía de disociación del enlace para el enlace -NO-E en el compuesto de radical N-oxil, asumiendo que E es un átomo de hidrógeno, puede ser determinada de la misma manera.

Preferiblemente, la entalpía de disociación del enlace O-H del inhibidor fenólico seleccionado está en el rango de 79 a 84 kcal/mol (es decir de alrededor de 330 a 351 kJ/mol).

Ejemplos convenientes de inhibidores fenólicos que tienen una entalpía de disociación del enlace O-H en el rango de 78 a 91 kcal/mol, que son seleccionados de acuerdo con la presente invención, pueden ser seleccionados del siguiente grupo de compuestos, para los cuales los valores BDE, en kcal/mol, son indicados entre paréntesis: bisfenol-A (BDE=85,7), 2-metoxifenol (BDE=87,4), 4-metoxifenol (BDE=83,2), 2,6-di-terciario-butilfenol (BDE=82,8), 2,4,6-trimetil-fenol (BDE=82,4), 2,6-di-terciario-butil-p-cresol (BDE=81,1), 2,4,6-dimetilaminometil fenol (BDE=82,4), 4,4'-tio-bis(3-metil-6-terciario-butilfenol) (BDE=83,6), hidroquinona (BDE=83,4), 2-metilhidroquinona (BDE=82,9), 2-terciario-butilhidroquinona (BDE=81,7), 2,5-di-terciario-butilhidroquinona (BDE=81,1), 2,6-di-terciario-butilhidroquinona (BDE=78,6), 2,6-dimetilhidroquinona (BDE=79,9), 2,3,5-trimetilhidroquinona (BDE=79,4) catecol (BDE=83), 4-terciario-butilcatecol (BDE=81,1), 4,6-di-terciario-butilcatecol (BDE=79,4).

El inhibidor fenólico que tiene una entalpía de disociación del enlace O-H en el rango de 78 a 91 kcal/mol (preferiblemente de alrededor de 79 a 84 kcal/mol) está preferiblemente presente en la composición primaria de resina de poliéster no saturado o de resina de vinil éster en una cantidad de alrededor de 0,01 a 60 mmol por kg del sistema de resina básico.

ES 2 310 810 T3

Para la comprensión de la invención, y para la valoración adecuada de las cantidades de inhibidor fenólico a estar presente en, respectivamente el compuesto de radical N-oxil y el compuesto de amina a ser añadido a, la composición primaria de resina de poliéster no saturado y de resina de vinil éster, con el objetivo de obtener una composición de resina de acuerdo con la invención es introducido aquí el término “sistema de resina básico”. De la manera que es
5 usado aquí, es entendido que el término “sistema de resina básico” significa el peso total de la resina, pero excluyendo cualquier relleno que pueda ser usado al aplicar el sistema de resina para sus usos previstos. El sistema de resina básico por tanto consiste en la resina de poliéster no saturado o la resina de vinil éster, cualquier aditivo presente en la misma (exceptuando el componente de peróxido que debe ser añadido poco antes de la curación) para hacer que sea adecuado
10 para ser curado, por ejemplo, todos los tipos de compuestos solubles en la resina, tales como iniciadores, aceleradores, inhibidores (incluyendo el inhibidor fenólico como estará presente en las composiciones de resina de la invención, e incluyendo el compuesto de radical N-oxil y el compuesto de amina), agentes de bajo perfil, colorantes (tintes), agentes tixotrópicos, agentes de liberación, etc, así como estireno y/u otros solventes que pueden generalmente estar presentes en la misma. La cantidad de aditivos solubles en la resina usualmente puede ser de 1 a 25% en peso del sistema de resina básico; la cantidad de estireno y/u otro solvente puede ser tan grande como, por ejemplo, hasta 75% de peso
15 del sistema de resina básico. El sistema de resina básico, sin embargo, no incluye explícitamente los compuestos no solubles en el mismo, tales como rellenos (por ejemplo fibras de vidrio o de carbón), talco, arcilla, pigmentos sólidos (tales como, por ejemplo, dióxido de titanio (blanco titanio)), retardadores de llama, por ejemplo hidratos de óxido de aluminio, etc.

Esta cantidad de inhibidor fenólico de la forma en que es usado en el contexto de la presente invención, puede, sin embargo, variar dentro de rangos bastante amplios, y puede ser seleccionada como una primera indicación del tiempo de gelificación como se desea que sea alcanzado. Preferiblemente, la cantidad de inhibidor fenólico es de alrededor 0,2 a 35 mmol por kg del sistema de resina básico, y más preferiblemente asciende a más de 0,5, lo más preferiblemente más de 1 mmol por kg del sistema de resina básico. En dependencia del tipo de inhibidor fenólico seleccionado, el
25 especialista puede determinar con bastante facilidad qué cantidad del mismo puede conducir a buenos resultados de acuerdo con la invención.

El tipo de inhibidor fenólico a ser seleccionado es lo más preferiblemente seleccionado del grupo de fenol, hidroquinonas y catecoles. Especialmente preferidos son los compuestos aromáticos 1,2-dihidroxi substituidos o 1,4-dihidroxi substituidos. Las hidroquinonas y los catecoles de la forma en que son usados en el contexto de la presente invención también pueden ser aplicados en la forma de sus precursores de quinona, que *in situ* generarán hidroquinonas y catecoles en el sistema de reacción. Para tales precursores los respectivos valores BDE pueden ser calculados como si fueran los valores BDE para las propias hidroquinonas y catecoles. El inhibidor fenólico seleccionado lo más preferiblemente es un compuesto aromático 1,2-dihidroxi substituido, debido a que en tal caso no sólo es reducida de
35 la manera más significativa la desviación del tiempo de gelificación, sino que también es logrado de la manera más apropiada el ajuste del propio tiempo de gelificación.

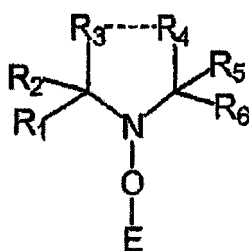
Convenientemente, el compuesto de radical N-oxil, es añadido al sistema de resina en una cantidad de al menos 0,05 mmol por kg del sistema de resina básico, más convenientemente es añadido en una cantidad máxima de 50 mmol. Preferiblemente, la cantidad de este compuesto de radical N-oxil añadida es de alrededor de 0,2 a 20 mmol por kg del sistema de resina básico, y más preferiblemente asciende a más de 0,5, lo más preferiblemente más de 1 mmol por kg del sistema de resina básico. De nuevo, en dependencia del tipo de inhibidor fenólico seleccionado y del tipo de compuesto de radical N-oxil y de compuesto de amina añadidos, el especialista puede determinar con bastante facilidad qué cantidad(es) de este último conduce(n) a buenos resultados de acuerdo con la invención.
45

De acuerdo con la presente invención, el compuesto de radical N-oxil es añadido en una relación molar (inhibidor fenólico contra compuesto de radical N-oxil) en el rango de 30:1 a 1:2, preferiblemente de 20:1 a 1:1,5, más preferiblemente de 3:1, a 1:1, en comparación con la cantidad molar del inhibidor fenólico seleccionado que tiene una entalpía de disociación del enlace O-H en el rango de 78 a 91 kcal/mol.
50

La resina de poliéster no saturado o de vinil éster puede ser cualquier resina como es conocido por el especialista. Los ejemplos de ellas pueden ser encontrados en el artículo de revista ya mencionado de M. Malik y *otros*, quienes describen una clasificación de tales resinas - en base a su estructura - en cinco grupos: (1) orto resinas; (2) iso-resinas; (3) bisfenol-A-fumaratos; (4) cloréndicas, y (5) resinas de vinil éster. Además de estas clases de resinas pueden ser distinguidas también las llamadas resinas dicitopentadieno (DCPD). Ejemplos más detallados de las mismas serán ofrecidos más adelante en algunos de los párrafos siguientes, así como en la parte experimental.
55

De acuerdo con la invención una composición de resina que muestra una tendencia de desviación reducida del tiempo de gelificación es obtenida mediante la adición a una composición primaria de resina de poliéster no saturado o de resina de vinil éster que contiene un inhibidor fenólico específicamente seleccionado no solamente una cantidad de un compuesto radical de N-oxil específico (en un rango específico de relación molar contra el inhibidor fenólico), sino también una cantidad de un compuesto de amina.
60

Ejemplos convenientes de compuestos de radical N-oxil que pueden ser usados en el contexto de la presente invención, pueden ser representados generalmente por la fórmula estructural general (I)
65



en la cual E representa un radical (*), un átomo de hidrógeno, o un grupo seleccionado de C₁₋₁₈ alquileo, C₅₋₁₈ cicloalquileo, C₁₋₄ alquileo sustituido por fenilo el cual es por si mismo sustituido opcionalmente por uno o dos C₁₋₄ alquilo, y donde cada uno de los grupos R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ representa, independientemente, aunque con la condición de que solo uno de estos grupos puede ser un átomo de hidrógeno, hidrógeno o un grupo C₁₋₈ alquilo lineal o ramificado, opcionalmente sustituido por uno o más grupos tales como alcoholes, éteres, ésteres, aminas, amidas, uretanos, urea, grupos aromáticos o heteroaromáticos opcionalmente sustituidos, isocianatos, isotiocianatos y similares, y donde los grupos R₃ y R₄ opcionalmente son parte de una estructura de anillo N-heterocíclico de 5 ó 6 miembros con el nitrógeno mostrado en la fórmula.

Ejemplos más específicos de compuestos de radical N-oxil que pueden ser usados convenientemente en la presente invención incluyen, pero no están limitados a aquellos compuestos derivados de los grupos piperidinil o pirrolidinil, o de las hidroxilaminas substituidas correctamente. A continuación estos son mostrados como radicales N-oxil, pero será evidente que en lugar del radical también puede estar presente un grupo E como es definido anteriormente. Ejemplos (de radicales) son: 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ol (un compuesto también llamado TEMPOL), 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)succinato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)adipato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)ftalato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)isofthalato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)tereftalato, N,N'-bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)adipamida, N-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il) caprolactama, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto también llamado TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxilpiperidina (un compuesto también llamado 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-pirrolidina, 1-oxi-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también llamado 3-carboxi-PROXIL), 1-oxi-2,2,5,5-tetrametil-3-hidroxipirrolidina, 1-oxi-2,2,5,5-tetrametil-3-tioisocianatopirrolidina, 1-oxi-2,2,5,5-tetrametil-3-(carboxi-N-hidroxisuccinimida éster)-pirrolidina, N-terciario-butil-N- α,α -dimetilbenciloxidamina, N-terciario-butil-N- α -metil- α -benciloxilamina, etc. o mezclas de tales compuestos.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad de compuesto de radical N-oxil, que ha de ser añadida, por tanto puede ser seleccionada en un amplio rango siempre que la relación molar del inhibidor fenólico contra el compuesto de radical N-oxil sea seleccionada en el rango de 30:1 a 1:2, preferiblemente de 20:1 a 1:1,5, más preferiblemente de 3:1 a 1:1. Cuando son añadidas cantidades molares mayores que las indicadas anteriormente, esto por lo general no influirá adicionalmente la reducción de la desviación del tiempo de gelificación; cuando son agregadas cantidades más pequeñas, entonces el efecto en la reducción de la desviación del tiempo de gelificación se hace insignificante. Usualmente las cantidades más bajas indicadas anteriormente ya son consideradas suficientes (es decir efectivas) para lograr la desviación reducida del tiempo de gelificación prevista. De la manera en que está concebido aquí, el término "efectivo" indica que el efecto de la reducción de la desviación del tiempo de gelificación es causada por la cantidad de compuesto de radical N-oxil, es decir, no cercana a los límites de detectabilidad de tal efecto.

Debe ser señalado que en el arte anterior de las composiciones de resina ya era conocido que - cuando la propia resina es preparada - contiene un inhibidor fenólico, o uno o más radicales N-oxil que forman compuestos. En ocasiones uno o más compuestos de amina son añadidos después de la preparación de la resina para ajustar el tiempo de gelificación. La combinación específica de estas realizaciones en sus relaciones molares específicas de acuerdo con presente invención (es decir, presencia de un inhibidor fenólico durante la preparación de la composición de resina - primaria - con la adición de una cantidad de compuesto de radical N-oxil y de un compuesto de amina después de la preparación de la resina - primaria, pero antes de la curación), sin embargo, no es obvia y no ha sido descrita ni sugerida en el arte anterior. Ello resulta en una reducción muy favorable de la desviación del tiempo de gelificación que es completamente inesperado teniendo en cuenta el arte anterior. El arte anterior no aborda la posibilidad de estas medidas para solucionar exitosamente el problema de la alta desviación del tiempo de gelificación.

Por ejemplo, puede ser hecha referencia a la EP-B-0761792, que muestra los efectos en la estabilidad de almacenamiento de la presencia de un inhibidor seleccionado del grupo de piperidinil-N-oxilos (por ejemplo TEMPOL) en la adición de compuestos para el anclaje químico con aminas aromáticas añadidas para ajustar el tiempo de gelificación. Esta referencia, aún cuando una amina aromática es añadida para ajustar el tiempo de gelificación, sin embargo, no muestra ningún efecto de reducción de la desviación del tiempo de gelificación. También puede ser hecha referencia a la EP-B-0924247. Por una parte algunos de los ejemplos de esta referencia muestran la adición de un compuesto de radical N-oxil a una resina producida conteniendo un inhibidor fenólico, pero ningún compuesto de amina es añadido a la resina producida de esta forma. Por otra parte el ejemplo 6 de la EP-B-0924247 muestra la adición - antes de la curación - de un inhibidor fenólico a una composición de resina libre de amina que ya contiene un compuesto de radical N-oxil. La especificación y los ejemplos de EP-B-0761792 y EP-B-0924247 no divulgan ninguna composición

en los rangos reivindicados para la presente invención. Además, no proporcionan ninguna enseñanza o sugerencia de reducción de la desviación del tiempo de gelificación, aunque es mencionado claramente que esas composiciones de resina del arte anterior tienen buena estabilidad de almacenamiento (es decir, vida útil). La tendencia de desviación del tiempo de gelificación y la estabilidad de almacenamiento de las composiciones de resina son fenómenos completamente no relacionados.

Puede ser notado además, que la estabilización de materiales poliméricos orgánicos en general también es conocido que se logra por medio de compuestos de amina estéricamente inhibidos, por ejemplo, por los mencionados en la US 2003/0197151 A1 u opcionalmente usados de acuerdo con la US 2003/0189192 en combinación con (a) una 3-pirazolidinona, y (b) un fosfito orgánico o fosfonita, y (c) un fenol estéricamente inhibido. En particular estas referencias abordan problemas de fotoestabilidad de los polímeros, pero ninguna de estas referencias aborda el problema de la tendencia de la desviación del tiempo de gelificación de las resinas no curadas.

De acuerdo con la presente invención, no solo un compuesto de radical N-oxil, como es mencionado anteriormente, es añadido a la mezcla de resina, sino también es añadida una cantidad de un compuesto de amina. El componente de amina añadido puede ser escogido de un amplio rango de aminas primarias, secundarias y terciarias (generalmente C₁₋₂₄ aminas, que pueden ser alifáticas, lineales o ramificadas, o aromáticas y/o de otra manera cíclica, y opcionalmente puede ser sustituida por otros grupos funcionales). También es notado que algún compuesto de amina ya puede estar presente antes de la adición del compuesto de radical N-oxil.

Ejemplos convenientes de aminas terciarias que pueden ser usadas en el contexto de la presente invención son aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina, 1-4-diazobis(2,2,2-octano) (DABCO), N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N-etildiciclohexilamina, 1-metilpiperidina, N,N-dimetiletanolamina, trietanol-amina, trietilen-bis(1-piperidina etanol), dimetilanolilina, dimetiltoluidina, 4-terciario-butil-N,N-dimetilanolilina, 4-metoxi-dimetilanolilina, dietilanolilina, dietil-toluidina, N,N-diisopropilanolilina, diisopropiltoluidina, dimetilanolilina, dimetiltoluidina, N,N-dietanolilina, N,N-dietanol-toluidina, N,N-dietanolilina mono-metiléter, N,N-dietanolilina dimetiléter, N,N-diisopropanoltoluidina, N,N-diisopropanoltoluidina, N,N-disopropanoltoluidina monometil éter, N,N-diisopropanoltoluidina dimetil éter, N,N,N',N'-tetrametilbencidina, 4,4'-metileno-bis(2,6-diisopropil-N,N-dimetilanolilina), 4,4'-vinilideno-bis(N,N-dimetilanolilina), N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, N,N-diglicidilanolilina, 4-dimetilaminofenil alcohol, 4,4'-metileno-bis(N,N-bis-glicidilanolilina). También pueden ser usadas convenientemente anilinas etoxiladas o propoxiladas, toluidinas etoxiladas o propoxiladas respectivamente.

Dicho compuesto de amina es preferiblemente seleccionado del grupo de compuestos de amina terciaria, más preferiblemente de compuestos de amina terciaria aromática, y lo más preferiblemente es una amina terciaria aromática que tiene un sustituyente β -hidroxi o β -alcoxi (generalmente C₁₋₁₂). Ejemplos convenientes de aminas terciarias aromáticas, y de aminas terciarias aromáticas β -hidroxi o β -alcoxi sustituidas son mostradas en la lista anterior de aminas terciarias.

Los mejores resultados en cuanto a la reducción de la desviación del tiempo de gelificación son logrados si el compuesto de amina es añadido en una cantidad de 0,5 a 300 mmol por kg de resina básica, más preferiblemente de 2 a 200 mmol por kg de resina básica. En otra realización específica de la presente invención, el compuesto de amina es añadido en una cantidad de 5 a 50 mmol por kg de resina básica. Las ventajas de las realizaciones de acuerdo con la invención son demostradas en la parte experimental de este documento. Quedará claro para el especialista, que la cantidad de amina que será añadida también dependerá del tipo de sistema de curación usado en combinación con la composición de resina. Generalmente al curar con hidroperóxidos (en combinación con aceleradores de cobalto) son requeridas cantidades de amina más bajas que cuando se cura, por ejemplo, con BPO + sistemas de curación de amina. Una discusión más detallada de sistemas de curación será presentada a continuación.

La presente invención es, así, completamente no obvia a partir del arte anterior: son logrados buenos resultados en la reducción de la desviación del tiempo de gelificación, como será demostrado en la parte experimental. Además, los sistemas de resina de acuerdo con la presente invención muestran buen comportamiento de curación. La no evidencia de la presente invención puede ser demostrada, como será hecho en la parte experimental, por un número de razones. Solo la adición no obvia, en la relación molar como es descrito aquí, de un compuesto de radical N-oxil y un compuesto de amina, después de la preparación de una resina que ya contiene un inhibidor fenólico como es descrito aquí, conduce a los resultados de acuerdo con la presente invención.

Ejemplos de resinas de poliéster no saturado o de vinil éster convenientes para ser usadas como sistemas de resina básica en las resinas de la presente invención son, subdivididas en las categorías clasificadas por Malik y otros, citados anteriormente.

(1) Orto resinas: estas están basadas en anhídrido ftálico, anhídrido maléico, o ácido fumárico y glicoles, tales como 1,2-propileno glicol, etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, 1,3-propileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, neopentil glicol o bisfenol-A hidrogenado. Comúnmente los derivados de 1,2-propileno glicol son usados en combinación con un diluyente reactivo tal como estireno.

(2) Iso-resinas: éstas son preparadas de ácido isoftálico, anhídrido maléico o ácido fumárico, y glicoles. Estas resinas pueden contener mayores proporciones de diluyente reactivo que las orto resinas.

(3) Bisfenol-A-fumaratos: éstos están basados en bisfenol-A etoxilado y ácido fumárico.

(4) Cloréndicos: son resinas preparadas de cloro/bromo que contienen anhídridos o fenoles en la preparación de resinas de UP.

(5) Resinas de vinil éster: estas son resinas, que son usadas principalmente debido a su resistencia hidrolítica y excelentes propiedades mecánicas, así como por su baja emisión de estireno, tienen sitios no saturados solamente en la posición terminal, introducidos mediante reacción de resinas epóxicas (por ejemplo diglicidil éter de bisfenol-A, epoxis de tipo fenol-novolac, o epoxis a base de tetrabromobisfenol-A) con ácido (met)acrílico. En lugar de ácido (met)acrílico también puede ser usado (met)acrilamida.

Todas estas resinas, como pueden ser usadas convenientemente en el contexto de la presente invención, pueden ser modificadas de acuerdo con los métodos conocidos por el especialista, por ejemplo para alcanzar un menor número de ácido, número de hidroxilo o número de anhídrido o para hacerlas más flexibles debido a la inserción de unidades flexibles en el segmento principal, etc. La clase de resinas DCPD es obtenida a través de la modificación de cualquiera de los tipos de resinas mencionados anteriormente mediante la reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno, o ellas son obtenidas alternativamente primero haciendo reaccionar ácido maleico con dicitlopentadieno, seguido por la fabricación de la resina como fue mostrado anteriormente.

Por supuesto, también otros grupos reactivos curables mediante reacción con peróxidos pueden estar presentes en las resinas, por ejemplo, grupos reactivos derivados de ácido itacónico, ácido citracónico y grupos alílicos, etc. Por consiguiente, las resinas de poliéster no saturado - básicas - usadas en la presente invención pueden contener solventes. Los solventes pueden ser inertes al sistema de resina - básico - o pueden ser reactivos con el mismo durante el paso de curación. Los solventes reactivos son particularmente preferidos. Ejemplos de solventes reactivos convenientes son estireno, α -metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama. Las resinas de poliéster no saturado - básicas - contienen preferiblemente al menos 5% en peso de un solvente reactivo.

Será claro que en el contexto de la presente invención, el inhibidor fenólico seleccionado para ser usado en el sistema de resina puede ser un compuesto fenólico solo, o una mezcla de compuestos fenólicos. De manera similar, el compuesto de radical N-oxil así como el compuesto de amina, a ser añadido, puede ser un compuesto solo, o una mezcla de tales compuestos.

Como se ha mencionado anteriormente, las resinas con excelente baja desviación del tiempo de gelificación son obtenidas si un compuesto de radical N-oxil y un compuesto de amina, como fue analizado aquí anteriormente, son añadidos a la composición de resina - primaria. Preferiblemente, el compuesto de radical N-oxil es un compuesto en el cual el nitrógeno del enlace N-O forma parte de un grupo cíclico de 5 ó 6 miembros. Más preferiblemente, sin embargo, un radical N-oxil es usado como el compuesto de radical N-oxil a ser añadido.

Las resinas de poliéster no saturado y las resinas de vinil éster que son usadas en el contexto de la presente invención pueden ser cualquier tipo de tales resinas, pero preferiblemente son seleccionadas del grupo de resinas DCPD, resinas iso-ftálicas, resinas orto-ftálicas y resinas de vinil éster. Ejemplos más detallados de las resinas que pertenecen a tales grupos de resinas han sido mostrados en la parte precedente de la especificación.

Todas estas resinas pueden ser curadas por medio de curación radical. Preferiblemente tal curación es iniciada con un peróxido. Por supuesto, además del peróxido pueden ser aplicados aceleradores. Pueden ser usados todos los peróxidos conocidos por el especialista para ser usados en la curación de resinas de poliéster no saturado y resina de vinil éster. Tales peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, ya sean sólidos o líquidos; también puede ser aplicado peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos convenientes son, por ejemplo, los peroxi carbonatos (de la fórmula $-(OC(O)O)-$), peroxiésteres (de la fórmula $-C(O)OO-$), diacilperóxidos (de la fórmula $-C(O)OOC(O)-$), dialquilperóxidos (de la fórmula $-OO-$), etc. Estos también pueden ser de naturaleza oligomérica o polimérica. Una extensa serie de ejemplos de peróxidos convenientes puede ser encontrada, por ejemplo, en la US 2002/0091214-A1, párrafo [0018]. El especialista puede obtener fácilmente información sobre los peróxidos y las precauciones a ser tomadas en la manipulación de los peróxidos en las instrucciones dadas por los productores de peróxido.

Preferiblemente, el peróxido es seleccionado del grupo de peróxidos orgánicos. Ejemplos de peróxidos orgánicos convenientes son: hidroperóxidos alquilo terciarios (tales como, por ejemplo, t-butil hidroperóxido), y otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), peroxiésteres o perácidos (tales como, por ejemplo, t-butil perésteres, peróxido de benzoilo, peracetatos y perbenzoatos, lauril peróxido, incluyendo (di)peroxiésteres), peréteres (tales como, por ejemplo, peroxi dietil éter), peretonas (tales como, por ejemplo, peróxido de metil etil cetona). A menudo los peróxidos orgánicos usados como agente de curación son perésteres terciarios o hidroperóxidos terciarios, es decir, compuestos peroxi que tienen átomos de carbono terciarios unidos directamente a un grupo $-OO-$ acil u $-OOH$. Claramente mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos también pueden ser usadas en el contexto de la presente invención. Los peróxidos también pueden ser peróxidos mezclados, es decir peróxidos que contienen dos fracciones cualquiera diferentes que contienen peroxígeno en una molécula). Cuando un peróxido sólido es usado para la curación, el peróxido es preferiblemente peróxido de benzoilo (BPO).

Sin embargo, lo más preferiblemente, el peróxido es un peróxido líquido. La manipulación de peróxidos líquidos al curar las resinas para su uso final es generalmente más fácil: ellos tienen mejores propiedades de mezcla y se disuelven más rápidamente en la resina a ser curada.

ES 2 310 810 T3

En particular es preferido que el peróxido sea seleccionado del grupo de peréteres y peretonas. El peróxido más preferido en términos de propiedades de manipulación y economía es peróxido de metil etil cetona (peróxido MEK).

Las resinas de poliéster no saturado y resinas de vinil éster de acuerdo con la presente invención pueden ser aplicadas en todas las aplicaciones que son usuales para tales tipos de resinas. En particular ellas pueden ser usadas convenientemente en aplicaciones en molde cerrado, pero ellas también pueden ser aplicadas en aplicaciones en molde abierto. Para las aplicaciones en molde cerrado es especialmente importante que el fabricante de los productos en molde cerrado pueda usar de manera confiable la tendencia favorable (es decir reducida) de desviación del tiempo de gelificación de las resinas de acuerdo con la invención. Segmentos finales en los que las resinas de poliéster no saturado y las resinas de vinil éster de acuerdo con la presente invención pueden ser aplicadas son también aplicaciones marinas, anclaje químico, techado, construcción, revestimiento, tuberías y tanques, pisos, aspas de molinos de viento, etc. Es decir, las resinas de acuerdo con la invención pueden ser usadas en todas las aplicaciones conocidas de las resinas de poliéster no saturado y de las resinas de vinil éster.

Preferiblemente, las composiciones de resina de acuerdo con la presente invención son proporcionadas de resinas de poliéster no saturado o resinas de vinil éster que también contienen un diluyente reactivo. Ejemplos de diluyentes reactivos convenientes para las resinas son estireno, (met)acrilatos, y similares. Las más preferidas son las resinas que contienen estireno como diluyente reactivo. La cantidad de estireno puede ser hasta, por ejemplo, 200% en peso del peso seco del sistema de resina.

Es especialmente preferido que las composiciones de resina de acuerdo con la invención sean curadas por medio de un compuesto de peróxido. Los peróxidos usados en la curación pueden ser peróxidos líquidos o sólidos. El uso de peróxidos líquidos es el más preferido en la curación.

La presente invención finalmente también se refiere a todos aquellos objetos o partes estructurales que son obtenidos al curar composiciones de resina de poliéster no saturado o de vinil éster de acuerdo con la invención. Estos objetos y partes estructurales tienen excelentes propiedades mecánicas.

La invención ahora es demostrada por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos son soporte del alcance de las reivindicaciones. La invención, sin embargo, no está restringida a las realizaciones específicas mostradas en los ejemplos.

Parte experimental

El tiempo de gelificación ($T_{gel_{25-30^{\circ}C}}$) y el tiempo pico ($T_{pico_{26-pico}}$) fueron determinados por mediciones exotérmicas de acuerdo con el método de la DIN 16948 al curar la resina con el peróxido como es indicado en los ejemplos y ejemplos comparativos. El equipamiento usado por consiguiente fue un contador de tiempo de gelificación Soform, con un paquete de software Peakpro y un hardware de National Instruments; el baño de agua y el termostato usados fueron respectivamente Haake W26 y Haake DL30.

La desviación del tiempo de gelificación (G_{td}) fue calculada sobre la base de los tiempos de gelificación determinados en diferentes fechas de curación de acuerdo con la fórmula 1:

$$\text{Desviación} = (T_{25-30^{\circ}C \text{ a } x \text{ días}} - T_{25-30^{\circ}C \text{ a } 1 \text{ día}}) / T_{25-30^{\circ}C \text{ a } 1 \text{ día}} \times 100\% \quad (\text{fórmula 1})$$

Ejemplo 1

A 900 g de Palatal P5-01 (una resina de poliéster no saturado comercialmente disponible de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza) fueron añadidos 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto (10% Co en alcohol blanco) y 0,4 g de t-butil catecol (2,4 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min, fueron añadidos 1,9 g N,N-dihidroxietil-p-toluidina (12 mmol/kg), seguido de 3,9 g de una solución 10% de TEMPOL en estireno (2,1 mmol/kg) y la mezcla fue agitada durante otros 5 min. Después de 1 noche de almacenamiento la resina fue curada con 3% Butanox M50 produciendo las siguientes características de curación: $T_{gel} = 6,6$ min; $T_{pico} = 16,7$ min; pico máx. = $158^{\circ}C$.

La curación fue repetida después de 133 días produciendo: $T_{gel} = 8,8$ min; $T_{pico} = 9,9$ min; pico máx. = $156^{\circ}C$.

Por consiguiente, la desviación del tiempo de gelificación resultante fue 33% después de 133 días.

Ejemplo comparativo A

A 900 g de Palatal P5-01 fueron añadidos 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto (10% Co en alcohol blanco) y 0,4 g de t-butil catecol (2,4 mmol/kg). Después de 1 noche de almacenamiento la resina fue curada con 3% Butanox M50 produciendo las siguientes características de curación: $T_{gel} = 22,5$ min; $T_{pico} = 33,3$ min; pico máx. = $158^{\circ}C$.

ES 2 310 810 T3

La curación fue repetida después de 133 días produciendo: Tgel = 77,7 min; Tpico = 92,4 min; pico máx. = 147°C.

Por consiguiente, la desviación del tiempo de gelificación resultante fue 245% después de 133 días.

Ejemplo 2

A 900 g de Palatal P5-01 fueron añadidos 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto (10% Co en alcohol blanco) y 0,2 g de t-butil catecol (1,2 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min, fueron añadidos 2,1 g de N,N-dihidroxietil-p-toluidina (12 mmol/kg) la mezcla fue agitada durante otros 5 min. Después de 1 noche de almacenamiento la resina fue curada con 3% Butanox M50 produciendo las siguientes características de curación: Tgel = 12,5 min; Tpico = 20,2 min; pico máx. = 162°C.

La curación fue repetida después de 106 días produciendo: Tgel = 13,9 min; Tpico = 22 min; pico máx. = 154°C.

Por consiguiente, la desviación del tiempo de gelificación resultante fue 11% después de 106 días.

Ejemplo comparativo B

A 900 g de Palatal P5-01 fueron añadidos 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto (10% Co en alcohol blanco) y 0,2 g de t-butil catecol (1,2 mmol/kg). Después de 1 noche de almacenamiento la resina fue curada con 3%Butanox M50 produciendo las siguientes características de curación: Tgel = 13,4 min; Tpico = 22,8 min; pico máximo = 161°C.

La curación fue repetida después de 106 días produciendo: Tgel = 38,9 min; Tpico = 50,2 min; pico máximo = 157°C.

Por consiguiente, la desviación del tiempo de gelificación resultante fue 190% después de 106 días.

La comparación del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo A, respectivamente del Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo B, muestra el efecto favorable en la reducción de la desviación del tiempo de gelificación logrado de acuerdo con la invención.

Ejemplo 3

Fue formulada una resina basada en 900 g de Palatal P4-01, 100 g de estireno, 2 g de solución de Co 10% y 2 g de solución de 10% t-butil catecol en estireno (1,2 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min fueron añadidos 1,72 g de una solución 10%de TEMPOL en estireno (1 mmol/kg) seguido de 1,8 g de N,N-dihidroxietil-p-toluidina (8 mmol/kg), después de agitar durante otros 5 min, la mezcla fue dejada durante la noche y fueron registradas las siguientes características de curación usando 3% peróxido MEK para la curación: Tgel = 13,0 min; Tpico = 23,6 min; temperatura pico = 153°C.

Después de 106 días fue repetida la curación, y fueron observados los siguientes valores: Tgel = 12,9 min; Tpico = 23,9 min; temperatura pico = 150°C.

Esto corresponde a una desviación del tiempo de gelificación de 1%.

Ejemplo comparativo C

Fue formulada una resina basada en 900 g de Palatal P4-01, 100 g de estireno, 2 g de solución de Co 10% y 2 g de solución 10% de t-butil catecol en estireno (1,2 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min, fueron añadidos 1,8 g de N,N-dihidroxietil-p-toluidina. Después de agitar durante otros 5 min, la mezcla fue dejada durante la noche y fueron registradas las siguientes características de curación usando peróxido MEK 3% para la curación: Tgel = 11,5 min; Tpico = 22 min; temperatura pico = 151°C.

Después de 106 días fue repetida la curación, resultando en: Tgel = 16,5 min; Tpico = 32,5 min; temperatura pico = 149°C.

En este caso, la desviación del tiempo de gelificación resultante fue 69% después de 106 días.

Ejemplo Comparativo D

Fue formulada una resina basada en 900 g de Palatal P4-01, 100 g de estireno, 2 g de solución de Co 10% y 2 g de solución 10% de t-butil catecol en estireno (1,2 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min, la mezcla fue dejada

ES 2 310 810 T3

durante la noche y fueron registradas las siguientes características de curación usando peróxido MEK 3%: Tgel = 13,1 min; Tpico = 26,9 min; temperatura pico = 144°C.

Después de 106 días fue repetida la curación, resultando en: Tgel = 32,1 min; Tpico = 49,1 min; temperatura pico = 145°C.

En este caso, la desviación del tiempo de gelificación resultante fue 145% después de 106 días.

El ejemplo 3, en comparación con los Ejemplos Comparativos C + D, demuestra claramente que tanto el compuesto N-oxil como el compuesto de amina son importantes en el logro de los resultados de acuerdo con la invención

Ejemplo 4

Fue formulada una resina basada en 993 g de Diacril 101 (Cray Valley Products, Francia), y 2,1 g de solución de 10% t-butil catecol en estireno (1,3 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min fueron añadidos 7 g de N,N-dihidroxietil-p-toluidina (31 mmol/kg). Después de agitar durante otros 5 min, la mezcla fue dejada durante la noche y fueron registradas las siguientes características de curación usando 2% Perkadox CH-50L (peróxido de benzoilo; Akzo Nobel, Países Bajos) para la curación: Tgel = 5,5 min; Tpico = 7,8 min; temperatura pico = 186°C.

Después de 80 días fue repetida la curación, y fueron observados los siguientes valores: Tgel = 5,6 min; Tpico = 7,9 min; temperatura pico = 186°C.

Esto corresponde a una desviación del tiempo de gelificación de 2%.

El ejemplo 4 muestra que la curación puede ser realizada con varios tipos de peróxidos. Los ejemplos, por otra parte, demuestran que un fuerte efecto en la reducción de la desviación del tiempo de gelificación puede ser logrado mediante la adición combinada de un compuesto de radical N-oxil y una amina, para diferentes sistemas de resina y diferentes peróxidos.

REIVINDICACIONES

1. Método para proporcionar una composición de resina de poliéster no saturado o resina de vinil éster que contiene un inhibidor fenólico, **caracterizado** porque primero es producida una composición primaria de resina de poliéster no saturado o resina de vinil éster que contiene un inhibidor fenólico siendo el inhibidor fenólico seleccionado del grupo de compuestos fenólicos de los cuales la entalpía de disociación del enlace O-H está en el rango de 78 a 91 kcal/mol (es decir de alrededor de 326 a 381 kJ/mol), y porque

posteriormente son añadidos un compuesto de radical N-oxil y un compuesto de amina a dicha composición de resina de poliéster no saturado o resina de vinil éster primaria,

donde la relación molar del inhibidor fenólico contra el compuesto de radical N-oxil es seleccionada en el rango de 30:1 a 1:2, preferiblemente de 20:1 a 1:1,5, más preferiblemente de 3:1 a 1:1.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto de radical N-oxil es un radical N-oxil o un compuesto capaz de formar un radical N-oxil (-NO-) estable mediante disociación de un enlace -NO-E, donde E representa un grupo seleccionado de hidrógeno, C₁₋₁₈ alquileo, C₅₋₁₈ cicloalquileo, C₁₋₄ alquileo substituido por fenilo el cual es en si mismo opcionalmente substituido por uno o dos C₁₋₄ alquilo, y donde la entalpía de disociación de dicho enlace -NO-E, asumiendo que E es un átomo de hidrógeno, es menos de 73 kcal/mol (es decir, menos de alrededor de 305 kJ/mol).

3. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la entalpía de disociación del enlace O-H del inhibidor fenólico seleccionado está en el rango de 79 a 84 kcal/mol (es decir de alrededor de 330 a 351 kJ/mol).

4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el inhibidor fenólico está presente en la composición de resina primaria en una cantidad de alrededor de 0,01 a 60 mmol por kg del sistema de resina básico.

5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la cantidad de inhibidor fenólico es de alrededor de 0,2 a 35 mmol por kg del sistema de resina básico.

6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el inhibidor fenólico seleccionado es seleccionado del grupo de fenol, hidroquinonas y catecoles.

7. Método de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque el inhibidor fenólico seleccionado es un compuesto aromático 1,2-dihidroxi substituido.

8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el compuesto radical de N-oxil es añadido a la composición de resina primaria en una cantidad de al menos 0,05 mmol por kg del sistema de resina básico, más preferiblemente en una cantidad máxima de 50 mmol por kg del sistema de resina básico, más preferiblemente en una cantidad del alrededor de 0,2 a 20 mmol por kg del sistema de resina básico, especialmente en una cantidad de más de 1 mmol por kg del sistema de resina básico.

9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el compuesto de radical N-oxil es un compuesto en el cual el nitrógeno del enlace forma parte de un grupo cíclico de 5 ó 6 miembros.

10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque un radical N-oxil es usado como el compuesto de radical N-oxil a ser adicionado.

11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el compuesto de amina es seleccionado del grupo de compuestos amina terciaria, más preferiblemente del grupo de compuestos de amina terciaria aromática.

12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque el compuesto de amina es una amina terciaria aromática que tiene un sustituyente β -hiroxi o β -alcoxi.

13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el compuesto de amina es añadido en una cantidad de 0,5 a 300 mmol por kg de resina básica, más preferiblemente de 2 a 200 mmol por kg de resina básica.

14. Método para proporcionar composiciones de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque

las composiciones de resina son proporcionadas de resinas de poliéster no saturado o vinil éster que también contienen un diluyente reactivo.

ES 2 310 810 T3

15. Método de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque el diluyente reactivo es estireno.

16. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque las composiciones de resina pueden ser curadas por medio de un compuesto de peróxido.

17. Método de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado** porque el peróxido usado es un peróxido líquido.

18. Objetos o partes estructurales que son obtenidos al curar las composiciones de resina de poliéster o vinil éster proporcionadas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.