

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 964 920**

51 Int. Cl.:

C08K 5/14 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2020 PCT/EP2020/069186**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2021 WO21005087**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2020 E 20737445 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023 EP 3997166**

54 Título: **Composición curable**

30 Prioridad:

11.07.2019 EP 19185847

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

10.04.2024

73 Titular/es:

BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)

**Abelstrasse 45
46483 Wesel, DE**

72 Inventor/es:

**RADESPIEL, TINA;
BORUP, BIRTHE;
THIELMANN, JOSEPHINE y
BIECKER, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 964 920 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición curable

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende una resina curable que tiene grupos polimerizables etilénicamente insaturados, un monómero polimerizable etilénicamente insaturado, al menos uno de un peróxido orgánico y peróxido de hidrógeno y una oxidorreductasa, un kit de partes para preparar la composición y un procedimiento para formar una pieza con forma tridimensional.

10 Las resinas termoendurecibles tales como resinas de poliéster insaturado, resinas de epoxiacrilato, resinas de uretano acrilato y similares, incluidos poliésteres insaturados, se emplean comúnmente en una amplia variedad de productos, tales como materiales de fundición y materiales reforzados con fibras. Las resinas de poliéster insaturado son usualmente productos de condensación de ácidos o anhídridos dicarboxílicos con alcoholes difuncionales, para proporcionar la insaturación de la cadena principal necesaria para el entrecruzamiento. Las resinas de poliéster usualmente se diluyen en un monómero vinílico funcional tal como estireno. Los monómeros vinílicos funcionales se utilizan para reducir la viscosidad de la resina de poliéster y actuar como agentes de entrecruzamiento. La polimerización se inicia mediante radicales libres generados a partir de radiaciones ionizantes o mediante la descomposición fotolítica o térmica de un iniciador de radicales.

15 El iniciador de radicales, normalmente un peróxido, se descompone en radicales peróxido altamente reactivos que inician la polimerización por radicales de los poliésteres insaturados con los monómeros vinílicos funcionales. El iniciador de radicales es activado por aceleradores, promoviendo la descomposición del iniciador de radicales, lo que eventualmente conduce al curado de la resina, generalmente a temperatura ambiente. Comúnmente se utilizan como aceleradores las sales metálicas de cobalto, como naftenato de cobalto, octoato de cobalto o neodecanoato de cobalto. Sin embargo, el cobalto tiene un impacto negativo en el medio ambiente debido a su peligrosidad para las personas, los animales y las plantas. No se puede degradar fácilmente para reducir su influencia perjudicial y está etiquetado como cancerígeno. Por lo tanto, existe una necesidad de aceleradores alternativos utilizados en el curado de resinas de poliéster insaturado. Se ha descubierto que ciertas enzimas pueden actuar como aceleradores de base biológica para el entrecruzamiento de ciertos tipos de polímeros.

20 Por ejemplo, el documento US 6,306,991 se refiere a un método de entrecruzamiento de polímeros y más particularmente al entrecruzamiento catalítico de polímeros que tienen grupos funcionales entrecruzables oxidativamente. Los grupos funcionales entrecruzables oxidativamente se entrecruzan poniendo en contacto el polímero oxidante con una cantidad catalítica de una enzima oxidante. Sin embargo, el inconveniente de dicho método es que sólo es aplicable en composiciones de revestimiento acuosas.

25 Por lo tanto, se requieren aceleradores que sean no cancerígenos y biodegradables y que puedan emplearse en resinas termoendurecibles no acuosas. La presente invención aborda estas necesidades. Se ha descubierto sorprendentemente que una composición que comprende

- 30 a) una resina curable o un componente prepolimérico que tiene grupos polimerizables etilénicamente insaturados,
- b) un monómero polimerizable etilénicamente insaturado,
- c) una oxidorreductasa y,
- d) al menos uno de un peróxido orgánico y peróxido de hidrógeno,

en donde la composición comprende entre 0,0 y 20,0% en peso de agua, calculado sobre el peso total de la composición, supera los inconvenientes del estado de la técnica mencionados anteriormente.

40 La composición comprende una resina curable o un componente prepolimérico que tiene grupos polimerizables etilénicamente insaturados a) y un monómero polimerizable etilénicamente insaturado b).

45 El término prepolímero se refiere a un monómero o sistema de monómeros que han reaccionado hasta un estado de masa molecular intermedio. Este material es susceptible de polimerización adicional mediante grupos reactivos hasta un estado de alto peso molecular completamente curado. Como tales, las mezclas de polímeros reactivos con monómeros que no han reaccionado también pueden denominarse prepolímeros.

50 El curado es un procedimiento químico que produce el refuerzo o endurecimiento de un material polimérico mediante el entrecruzamiento de cadenas poliméricas. El procedimiento de curado puede realizarse mediante cualquier método conocido en la técnica. El curado se puede realizar a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. Es posible comenzar a temperatura ambiente y después utilizar el comportamiento exotérmico del sistema para lograr el aumento de temperatura. También es posible forzar el aumento de temperatura mediante calentamiento externo, opcionalmente combinado con presión.

Las resinas curables adecuadas son resinas termoendurecibles, por ejemplo, resinas de poliéster insaturado, resinas de epoxi(Met)acrilato, resina de uretano(met)acrilato, (met)acrilato de poliéster insaturado y similares. Las resinas de epoxi(met)acrilato se denominan a menudo "resinas de éster vinílico".

Típicamente, estos poliésteres insaturados son el producto de ácidos mono- o dibásicos insaturados con alcoholes difuncionales utilizados en la fabricación del poliéster insaturado antes mencionado. Los ejemplos adecuados de ácidos dibásicos α,β -insaturados son ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y anhídrido itacónico.

5 Los ácidos dibásicos adecuados son ácido ftálico, anhídrido ftálico, anhídrido ftálico halogenado, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido hexahidroisoftálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, anhídrido del ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, 4,4'-bifenildicarboxílico ácido, así como dialquilésteres de los antes mencionados, y similares.

10 Los ácidos monobásicos adecuados incluyen ácido benzoico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linolénico, ácido linoleico, ácido palmítico y similares, incluidas combinaciones de los mismos.

15 Los ejemplos de alcoholes multifuncionales adecuados son alcoholes polihidroxilados que incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, neopentilglicol, hidróxido de bisfenol A, 1,4-butanodiol, aducto de bisfenol A y óxido de propileno u óxido de etileno, 1,2,3,4-tetrahidroxibutano, glicerina, trimetilolpropano, 1,3-propanodiol, 1,2-ciclohexanoglicol, 1,3-ciclohexanoglicol, 1,4-ciclohexanoglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, paraxilenglicol, dicitclohexil-4,4'-diol, 2,6-decalinglicol, 2,7-decalinglicol y mezclas de los mismos. Los alcoholes monohidroxilados incluyen alcohol bencílico, hidroxidiciclohexano, alcohol ciclohexílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol laurílico, alcohol estearílico y mezclas de los mismos.

20 El componente uretano - (met)acrilato es un producto de un isocianato difuncional o polifuncional con un (met)acrilato funcionalizado con hidroxilo. La preparación de uretano(met)acrilatos es bien conocida por los expertos en la técnica. Los isocianatos adecuados pueden incluir diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 4,4'-dicitclohexilmetano (H_{12} MDI), diisocianato de 4,6'-xileno (XDI), isocianato de isofoforona (IPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), diisocianato de parafileno (PPDI), diisocianato de ciclohexilo (CHDI), 4,4'-diisocianato de 3,3'-tolideno (TODI) y 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilmetano (DDI), incluidas sus formas poliméricas.

25 Los (met)acrilatos hidroxifuncionalizados que se pueden utilizar en la preparación del componente monomérico de uretano - (met)acrilato incluyen metacrilato de hidroxietilo (HEMA), metacrilato de hidroxipropilo (HPMA), acrilato de hidroxietilo (HEA), acrilato de hidroxipropilo (HPA) y compuestos relacionados.

30 El epoxi(met)acrilato puede ser un di(met)acrilato de, por ejemplo, una resina epoxídica de tipo bisfenol, una resina epoxídica de tipo novolaca, una resina epoxídica de tipo 1,6-naftaleno o similares, que se obtiene haciendo reaccionar cualquiera de las resinas epoxídicas antes mencionadas (solas o combinadas) y un ácido monobásico insaturado en presencia de un catalizador de esterificación.

35 Con respecto al monómero polimerizable etilénicamente insaturado b), es posible utilizar cualquier monómero etilénicamente insaturado y oligómero etilénicamente insaturado utilizados convencionalmente en resinas de poliéster insaturado, que puedan entrecruzarse con un poliéster insaturado. El monómero polimerizado etilénicamente insaturado es preferiblemente un monómero que contiene un grupo vinilo. Preferiblemente, uno de un grupo (met)acrilato, un grupo estirilo, un grupo alilo y un grupo viniléter.

40 Los ejemplos del monómero vinílico mencionado anteriormente incluyen alfa-metilestireno, cloroestireno, dicloroestireno, divinilbenceno, t-butilestireno, viniltolueno, acetato de vinilo, dialilftalato, trialilcianurato, ésteres acrílicos, ésteres (met)acrílicos, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de dicitclopenteniloxietilo, (met)acrilato de monometiléter de etilenglicol, (met)acrilato de monoetiléter de etilenglicol, (met)acrilato de monobutyléter de etilenglicol, (met)acrilato de monohexiléter de etilenglicol, (met)acrilato de mono-2-etilhexiléter de etilenglicol, (met)acrilato de monometiléter de propilenglicol, monoetiléter de propilenglicol, (met)acrilato de monobutyléter de propilenglicol, (met)acrilato, (met)acrilato de monohexiléter de propilenglicol, (met)acrilato de mono-2-etilhexiléter de propilenglicol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, N-vinilpirrolidona y similares. Estos monómeros antes mencionados se pueden utilizar solos o combinados.

50 La enzima utilizada en la composición es una oxidoreductasa c). Las oxidoreductasas se clasifican como EC 1. El número de la Comisión de Enzimas (número EC) es un esquema de clasificación numérica de enzimas, basándose en las reacciones químicas que catalizan, publicado por el Comité de Nomenclatura de la Unión Internacional de Bioquímica y Biología Molecular. Cada código de enzima consiste en las letras "EC" seguidas de ciertos números separados por puntos. Esos números representan una clasificación progresivamente más fina de la enzima.

Preferiblemente, la al menos una oxidorreductasa es una peroxidasa (EC 1.11.1), que son enzimas definidas como oxidorreductasas que actúan sobre el peróxido como aceptor de electrones.

Más preferiblemente, la enzima es una o más de una lacasa, polifenol peroxidasa, peroxidasa de rábano picante, peroxidasa de soja, peroxidasa de guisante, peroxidasa de judía guar, peroxidasa de garbanzo, peroxidasa de judía verdes, peroxidasa de arroz, peroxidasa de algodón y mezclas de las mismas. Aún más preferiblemente, la enzima es una peroxidasa (EC 1.11.1.7), catalasa (EC 1.11.1.6) o mezclas de las mismas. Lo más preferiblemente, la enzima es una peroxidasa de rábano picante.

Se prefiere emplear cantidades de la enzima en el rango de 0,01 a 40,00 mg/g; más preferiblemente de 0,01 a 30,00 mg/g y lo más preferiblemente de 0,01 a 25,00 mg/g basándose en el peso de los componentes a) + b). En una realización preferida, se emplean de 0,10 a 30,00 mg/g de enzima. En otra realización preferida, se emplean de 0,50 a 30,00 mg/g de enzima. En una realización preferida diferente, se emplean de 0,30 a 40,00 mg/g de enzima, más preferiblemente de 0,30 a 30,00 mg/g y lo más preferido de 0,30 a 25,00 mg/g de enzima, todos calculados sobre el peso de los componentes a) + b).

Las enzimas utilizadas según la invención pueden ser generalmente de cualquier origen. La oxidorreductasa puede ser adecuadamente de origen vegetal, fúngico, mamífero, de levadura o bacteriano. La peroxidasa de rábano picante, por ejemplo, es una glicoproteína con un peso molecular de aproximadamente 40.000 y puede extraerse adecuadamente de la raíz de rábano picante, que es una planta perenne de la familia *Brassicaceae*. La catalasa, con un peso molecular de aproximadamente 240 kDa, puede extraerse preferiblemente del hígado bovino.

Los ejemplos de hongos adecuados son *Collybia*, *Coprinus*, *Fomes*, *Lentinus*, *Pleurotus*, *Aspergillus*, *Neurospora*, *Podospora*, *Phlebia*, en particular *P. radiata*, *Coriolus*, en particular *C. hirsutus*, *Botrytis*, *Polyporus*, en particular *P. pinsitus* y *P. versicolor*, *Rhizoctonia solani*, *Scytalidium*, en particular *S. thermophilum*, *Pyricularia*, en particular *P. oryzae*, *Coprinus*, en particular *C. cinereus*, *Trametes*, en particular *T. hirsuta*, *T. villosa* y *T. versicolor*, *Corioliopsis gallica*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Heterobasidion annosum*, *Spiniger meineckellus* y *Myceliophthora thermophila*.

La oxidorreductasa puede se puede obtener preferiblemente de una bacteria que se selecciona del grupo formado por *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Corynebacterium*, *Micrococcus* y *Azospirillum*.

La oxidorreductasa se puede aislar directamente de la fuente correspondiente o se puede producir mediante tecnología recombinante. La oxidorreductasa es adecuadamente un extracto de una fuente natural o producida mediante expresión homóloga o heteróloga.

La expresión heteróloga denota la expresión de un gen en un sistema que naturalmente no contiene el gen, p. ej., cierto tipo de bacterias. La producción recombinante tiene lugar en una célula anfitriona diferente, de modo que la enzima que codifica la sección de ADN se aísla de la fuente de origen y se introduce en una célula anfitriona. Por otro lado, la expresión homóloga se refiere a la expresión en exceso de un gen en un sistema donde el gen existe naturalmente. En ambos casos, la expresión y expresión en exceso del gen específico eventualmente conducen a la producción de la enzima designada. Por el contrario, la fuente natural denota la fuente de la enzima, donde la enzima designada se sintetiza sin manipular la expresión genética mediante procedimientos distintos de la reproducción y el cruce. Por ejemplo, la oxidorreductasa puede extraerse adecuadamente de la raíz de rábano picante como fuente natural. Los métodos apropiados son suficientemente familiares para el experto en la técnica.

La composición comprende adicionalmente al menos uno de un peróxido orgánico y peróxido de hidrógeno d). Los ejemplos adecuados de peróxidos orgánicos son peróxido de benzoilo, hidroperóxido de t-butilo, diacilperóxidos, hidroperóxidos, peróxidos de cetona, peroxiésteres, peroxicetales, peróxidos de dialquilo, perésteres y percarbonatos de alquilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de benzoilo, peróxido de acetilacetona e hidroperóxido de cumeno. También se pueden utilizar combinaciones de dos o más peróxidos para curar la resina.

Generalmente, el al menos uno de entre un peróxido orgánico y peróxido de hidrógeno se emplea en una cantidad de 0,05 a 10,00% en peso, preferiblemente de 0,10 a 7,00% en peso y más preferiblemente de 0,10 a 4,00% en peso basándose en el peso total de la composición total.

La composición comprende de 0,0 a 20,0% en peso de agua. Convenientemente, la composición comprende de 0,0 a 15,0% de agua, más adecuadamente de 0,0 a 10,0% en peso de agua. Lo más adecuadamente, la composición comprende de 0,0 a 5,0% en peso de agua, calculado sobre el peso total de la composición.

Preferiblemente, la composición comprende adicionalmente un mediador para la iniciación enzimática de la polimerización por radicales. Los ejemplos de tales mediadores son ácido 4-hidroxibenzoico, 4-hidroxiacetofenona, pentano-2,4-diona, compuestos nitrosos y compuestos de hidroxiamina, tales como compuestos que contienen NO o NOH cicloalifáticos, compuestos que contienen NO o NOH heterocíclicos, compuestos que contienen NO o NOH aromáticos, compuestos fenólicos con al menos uno, preferiblemente dos o más, grupo o grupos hidroxilo fenólicos, fenotiazina, compuestos fenílicos, compuestos heterocíclicos, polioxometalatos, 2,4-pentanodiona y derivados de estos compuestos, así como Ácido 6-hidroxi-2-naftoico, 7-Metoxi-2-naftol, 4-Hidroxicumarina, n-Hidroxifitalimida, Ácido tetrónico, 1,3-Ciclopentanodiona, 10-Metilfenotiazina, Ácido fenilacético, 4-Hidroxibenzonitrilo, Alcohol 4-hidroxibencilico, 4-Hidroxibenzaldehído, Ácido 4-hidroxibenzoico, 4'-Hidroxiacetanilida, 4'-Hidroxiacetofenona, Ácido

4'-hidroxi-4-bifenilcarboxílico, Ácido 4'-hidroxi-4-bifenilcarboxílico, Vainillina, Dibenzoilmetano, Benzoilacetona y mezclas de los mismos. Se prefiere que el mediador sea al menos uno de ácido 6-hidroxi-2-naftoico o Acetilacetona (ACAC).

5 El mediador está presente preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 5,00 mmoles/g, más preferiblemente de 0,02 a 3,00 mmoles/g y muy preferiblemente de 0,02 a 2,00 mmoles/g, basándose en el peso de los componentes a) + b).

Convenientemente, la composición es líquida a una temperatura de 23°C.

10 La composición comprende generalmente entre 0,0 y 40,0% de disolvente orgánico. Un ejemplo de un disolvente orgánico adecuado es dimetilsulfóxido. Preferiblemente, el disolvente orgánico está presente en una cantidad de 0,5 a 30,0% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 1,0 a 20,0% en peso y lo más preferiblemente de 1,0 a 10,0% en peso, calculado sobre el peso total de la composición.

15 Por otra parte, la composición comprende adecuadamente partículas sólidas seleccionadas entre cargas, pigmentos, fibras y combinaciones de los mismos. Las cargas se pueden utilizar a niveles de hasta aproximadamente 60% en peso, basándose en el peso total de la composición y pueden incluir carbonato de calcio, sulfato de calcio, aluminio, trihidrato de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos hidráulicos, arcilla, talco, sulfato de bario, polvo de sílice, polvo de vidrio, cuentas de vidrio, microcelulosa, arena de sílice, arena de río, desechos de mármol, piedra triturada o cualquier combinación de los mismos.

20 Los materiales compuestos reforzados con fibras comprenden fibras incluidas en una matriz polimérica. La matriz polimérica sirve como aglutinante entre las fibras. Las fibras generalmente mejoran las propiedades mecánicas del material compuesto, en comparación con el polímero de matriz solo. Las fibras pueden ser inorgánicas u orgánicas. Las fibras adecuadas son fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de basalto y fibras poliméricas. Generalmente, estas se pueden emplear hasta 60% en peso, basándose en el peso total de la composición.

25 Las fibras de carbono incluyen fibras de carbono amorfas y fibras de grafito. También son adecuadas fibras de carbono obtenidas a partir de diferentes materiales de partida, por ejemplo, fibras de carbono preparadas a partir de poliacrilonitrilo, brea o rayón. Las fibras de carbono pueden haber sufrido un pretratamiento superficial químico o mecánico, por ejemplo, con agentes de encolado conocidos durante la fabricación de las fibras. También se pueden utilizar fibras de carbono que no hayan sido sometidas a tratamientos previos específicos. Dependiendo del uso final previsto, las fibras de carbono pueden estar presentes como fibras filamentosas, como fibras discontinuas o como fibras cortadas. En algunas realizaciones, las fibras de carbono están presentes como una tela tejida o no tejida. En otras realizaciones, las fibras de carbono están presentes en forma de mecha "Roving".

30 En la composición según la invención se pueden utilizar todos los tipos conocidos de pigmentos. Pueden emplearse adecuadamente pigmentos inorgánicos u orgánicos y sus mezclas. Típicamente, los pigmentos orgánicos son pigmentos de color. Esto se refiere a material coloreado preparado a partir de compuestos orgánicos con propiedades pigmentarias. En algunas realizaciones, los pigmentos inorgánicos y orgánicos se pueden utilizar preferiblemente hasta un 60% en peso, basándose en el peso total de la composición.

35 En una realización, la composición comprende

a) de 30,00 a 90,00% en peso de una resina curable o componente prepolimérico que tiene grupos polimerizables etilénicamente insaturados,

b) de 10,00 a 70,00% en peso de un monómero polimerizable etilénicamente insaturado,

c) de 0,01 a 40,00 mg/g de una oxidorreductasa y

40 d) de 0,05 a 10,00% en peso de al menos uno de un peróxido orgánico y peróxido de hidrógeno

en donde la composición comprende entre 0,00 y 20,00% en peso de agua, calculado sobre el peso total de la composición.

45 El curado de una resina termoendurecible se iniciará cuando al menos los cuatro componentes, es decir, la resina o prepolímero curable, el monómero polimerizable etilénicamente insaturado, la oxidorreductasa y el peróxido, se mezclen entre sí. Por lo tanto, para garantizar una composición estable durante el almacenamiento, que pueda prepararse poco antes de la aplicación, la invención se refiere adicionalmente a un kit de partes para preparar la composición según la invención, que comprende

I. un módulo aglutinante que comprende

50 a) una resina curable o un componente prepolimérico que tiene grupos polimerizables etilénicamente insaturados,

b) un monómero polimerizable etilénicamente insaturado, y

c) una oxidorreductasa, y

II. un módulo endurecedor que comprende al menos uno de un peróxido orgánico y peróxido de hidrógeno,

en donde cada módulo comprende entre 0,0 y 20,0% en peso de agua, calculado sobre el peso del módulo respectivo.

Además, la resina termoendurecible se puede preparar mezclando tres módulos diferentes, para lograr el curado deseado. Por tanto, la invención también se refiere a un kit de piezas para preparar la composición según la invención, que comprende

I. un módulo aglutinante que comprende

a) una resina curable o un componente prepolimérico que tiene grupos polimerizables etilénicamente insaturados,

b) un monómero polimerizable etilénicamente insaturado,

II. un módulo endurecedor que comprende al menos uno de un peróxido orgánico y peróxido de hidrógeno, y

III. un módulo activador que comprende una oxidorreductasa,

en donde el módulo aglutinante y el módulo endurecedor comprenden entre 0,0 y 20,0% en peso de agua, calculado sobre el peso del módulo respectivo.

La invención también se refiere a un procedimiento de formación de una pieza con forma tridimensional que comprende las etapas de

i. preparar una composición según la invención,

ii. conferir a la composición la forma tridimensional deseada, y

iii. curar la composición mediante polimerización por radicales.

Los ejemplos de piezas con forma tridimensional son componentes o piezas de barcos, tanques (p. ej., para petróleo, agua, productos químicos), tuberías y tubos (p. ej., para agua potable y residual), recubrimientos y revestimientos de paredes, caravanas, interiores de cuartos de baño y lavabos (p. ej., lavabos, bañeras, platos de ducha), asientos (p. ej., para autobuses, trenes, estadios), piezas para automóviles como coches, camiones, tractores (p. ej., capotas de radiador, tapas de maletero, deflectores de aire, spoilers, piezas de fijación, techos), puertas, marcos de ventanas y batientes, perfiles, carcasas de baterías, piezas para plantas de energía eólica tales como palas, carcasas y similares.

La etapa ii) del procedimiento de formación de una pieza conformada tridimensional se lleva a cabo preferiblemente introduciendo la composición según la invención en un molde.

El procedimiento de formar una pieza con forma tridimensional puede incluir adecuadamente la etapa de impregnar fibras con la composición según la invención. Anteriormente se mencionan ejemplos de fibras preferidas.

Los procedimientos típicos comprenden compuesto de moldeo en láminas (SMC), compuesto de moldeo en masa (BMC), moldeo por infusión (RIM - moldeo por infusión de resina, RTM - moldeo por transferencia de resina), moldeo por compresión, VARI (infusión de resina aplicada al vacío), bobinado de filamentos, pultrusión y curado en autoclave.

Pueden estar presentes otros componentes en la composición, en particular aquellos componentes que típicamente se utilizan en la fabricación de resinas termoendurecibles. Los ejemplos de tales componentes incluyen espesantes, estabilizadores UV, agentes desmoldeantes, aditivos humectantes y dispersantes, aditivos reológicos, aditivos de superficie y agentes antiespumantes.

Ejemplos

Descripción de las materias primas utilizadas.

ES 2 964 920 T3

Tabla 1: Materias primas

Designación comercial	Descripción química	Proveedor
Palatal P4-01	Resina UP con base de ácido ortoftálico y glicoles estándar disueltos en ≥ 25 - <50% de estireno	AOC Aliancys
Derakane Momentum 411-350	Resina epoxi viniléster con base de resina epoxídica de bisfenol-A disuelta en ≥ 40 - <50% de estireno	Ashland
Palatal A-410	Resina UP con base de ácido isoftálico y neopentilglicol disueltos en ≥ 25 - <50% de estireno	AOC Aliancys
Palatal A 400-01 FC	Resina UP con base de ácido isoftálico y glicoles estándar disueltos en ≥ 25 - <50% de estireno	AOC Aliancys
Advalite VH-1223	Resina híbrida vinílica, sin estireno.	Reichhold
Advalite híbrido vinílica 35060-00	Resina híbrida vinílica	Reichhold
Atlac Premium 100	Resina viniléster disuelta en metacrilato, sin estireno	AOC Aliancys
Butanox M-50	Peróxido de metiletilcetona disuelto en ftalato de dimetilo	Akzo Nobel
Trigonox 44B	Peróxido de acetilacetona disuelto en una mezcla de disolventes	Akzo Nobel
Butanox LPT-IN	Peróxido de metiletilcetona disuelto en ftalato de diisononilo	Akzo Nobel
Butanox M-50VR	Peróxido de metiletilcetona disuelto en ftalato de dimetilo con colorante	Akzo Nobel
	Peróxido de hidrógeno, 30%	Merck
	Dimetilsulfóxido, Ph. Eur.	VWR
	Agua ultrapura	
Rhodiasolve PolarClean HSP	Ácido pentanoico, éster 5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxo-metílico	Solvay
Tamisolve NxG	1-Butilpirrolidin-2-ona	Eastman
	2-Pirrolidona	
	n-Formilmorfolina	
	n-Metil-2-pirrolidona	
	Peroxidasa	varios proveedores
	Catalasa	varios proveedores
	Acetilacetona (ACAC)	Sigma Aldrich

Designación comercial	Descripción química	Proveedor
	Ácido 6-hidroxi-2-naftoico	AlfaAesar
NL-49P	2-etilhexanoato de cobalto (II), Co al 1%	Akzo Nobel

Preparación de la muestra

5 Se colocaron 10 g de resina (Palatal P4-01 si no se menciona lo contrario) en un vaso de precipitados de plástico de PE de 50 ml. Los mediadores en forma sólida (como el Ácido 6-hidroxi-2-naftoico) se disolvieron en DMSO o agua. Se añadieron mediadores líquidos (como ACAC) directamente a la resina. La enzima sólida se colocó en un tubo de centrifugación de 50 ml o en un tubo de reacción de 5 ml, dependiendo de la cantidad final necesaria, y se disolvió en solución de mediador-DMSO, agua o DMSO puro. Se añadió enzima líquida directamente a la resina. La solución de enzima se sometió a agitación vorticial y se centrifugó brevemente a 4°C y 6000 rcf. Todos los componentes se añadieron a la resina de la siguiente manera: primero la solución de enzima (mediador) y al final el peróxido. En caso de que el mediador fuera líquido, primero se añadió la solución enzimática y después el mediador, seguido de la adición del peróxido. Después de cada adición, la mezcla se agitó manualmente con una espátula. Todos los% en peso se calculan sobre el peso de la resina (componente a + b).

Medición de dureza shore

15 Después de añadir todos los componentes, los vasos de precipitados de plástico se cerraron con una tapa. La incubación se realizó en un Thermomixer Comfort (Eppendorf) durante 2, 24, 48 horas a 24°C con la tapa cerrada. Las mediciones de dureza Shore A de las muestras se realizaron con el Digttest II Tipo DTAA (Bareiss) después de 2, 24 y 48 horas según DIN ISO 7619.

Determinación del tiempo de gelificación

20 Después de añadir todos los componentes, las muestras se cargaron directamente en tubos de ensayo (Duran#261302106) hasta la marca (4 cm), correspondiente a aproximadamente 5 g de muestra. La medición se inició inmediatamente y el tiempo de gelificación se midió hasta 2 horas a 23°C con Gelnorm-Geltimer (Gel Instrumente AG) con clavija de medición (H.Saur#020.30).

Control que no es de la invención con acelerador nl-49p y adición de agua

25 Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 2, seguido de incubación en un Thermomixer Comfort (Eppendorf) durante 2, 24, 48 horas a 24°C con la tapa cerrada.

Tabla 2

agua:	0-10,0% en peso
acelerador (NL-49P):	1% en peso
peróxido (Butanox M-50):	2% en peso

Tabla 3: Resultados

agua [% en peso]	inicio del curado [h]
0	< 0,15
4,3	15
6,0	15
8,0	24

ES 2 964 920 T3

agua [% en peso]	inicio del curado [h]
10,0	24

El inicio del curado se determinó pinchando la mezcla de reacción con una espátula. Cuando al pinchar con una espátula se dejó una hendidura en la mezcla de reacción y no se observó ningún retorno de la mezcla de reacción hacia la hendidura, se consideró que se había producido gelificación.

- 5 La tabla muestra que una mayor adición de agua dio como resultado un mayor tiempo de reacción de curado con el acelerador de Cobalto.

Variación de la concentración de enzima

- 10 Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 4, seguido de incubación en un Thermomixer Comfort (Eppendorf) durante 2, 24, 48 horas a 24°C con la tapa cerrada. La enzima (peroxidasa, Sigma Aldrich, #P8250) se disolvió en 4,3% en peso de agua.

Tabla 4

enzima peroxidasa, sólida:	0-17 mg/g de resina
agua:	4,3% en peso
mediador (ACAC):	0,12 mmoles/g de resina
peróxido (Butanox M50):	2% en peso

Tabla 5: Resultados

enzima [mg sólido/g resina]	inicio del curado [h]	
	con mediador	sin mediador
0,0	X	X
0,4	X	167
2,0	65	65
3,0	49	49
4,0	42	42
7,0	24	49
9,0	18	17
13,0	15	15
17,0	7	15
x: "sin curado"		

El curado se observó visualmente y se determinó como se describió anteriormente.

Los resultados muestran que a medida que aumenta la cantidad de enzima, el tiempo de reacción disminuye. Mediante la adición del mediador, el tiempo de reacción disminuyó aún más.

Variación de la concentración de agua

- 5 Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 6, seguido de incubación en un Thermomixer Comfort (Eppendorf) durante 2, 24, 48 horas a 24°C con la tapa cerrada. La enzima (peroxidasa, Sigma Aldrich, #P8250) se disolvió en diversas concentraciones de agua.

Tabla 6

enzima peroxidasa, sólida:	17 mg/g de resina
agua:	4-10% en peso
mediador (ACAC):	1,2 mmoles/g de resina
peróxido (Butanox M-50):	2% en peso

10

Tabla 7: Resultados

agua [% en peso]	inicio del curado [min]	
	con mediador	sin mediador
4	1440	1440
6	60	180
8	60	60
10	60	60

El curado se observó visualmente y se determinó como se describió anteriormente.

- 15 Al aumentar el contenido de agua, el tiempo de reacción disminuyó. Con la adición del mediador, el tiempo de reacción disminuyó aún más.

Variación de la concentración de peróxido

- 20 Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 8 seguido de incubación en un Thermomixer Comfort (Eppendorf) durante 2, 24, 48 horas a 24°C con la tapa cerrada. La enzima (peroxidasa, Sigma Aldrich, #P8250) se disolvió en 10% en peso de agua.

Tabla 8

enzima peroxidasa, sólida:	17 mg/g de resina
agua:	10% en peso
mediador (ACAC):	1,2 mmoles/g de resina
peróxido (Butanox M-50):	0,2-6,0% en peso

Tabla 9: Resultados

peróxido [% en peso]	inicio del curado [min]	
	con mediador	sin mediador
0,2	60	120
1,0	36	36
2,0	36	500
4,0	300	1440
6,0	180	480

El curado se observó visualmente y se determinó como se describió anteriormente.

- 5 En general, concentraciones más bajas de peróxido mostraron tiempos de reacción más cortos. El mejor resultado se logró entre 0,2 y 1,0% en peso de peróxido.

Variación de la concentración del mediador

- 10 Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 10 seguido de incubación en un Thermomixer Comfort (Eppendorf) durante 2, 24, 48 horas a 24°C con la tapa cerrada. La enzima (peroxidasa, Sigma Aldrich, #P8250) se disolvió en 10% en peso de agua.

Tabla 10

enzima peroxidasa, sólida:	17 mg/g de resina
agua:	10% en peso
mediador (ACAC):	0,00-0,24 mmoles/g de resina
peróxido (Butanox M-50):	1% en peso

Tabla 11: Resultados

mediador [mmoles/g de resina]	inicio del curado [min]	evaluación visual		
		después de 2h	después de 24h	después de 48h
0,00	0-36	3,0	2,0	1,7
0,01	0-36	3,3	1,7	1,3
0,06	0-36	2,3	1,3	1,3
0,12	0-36	2,7	1,7	1,3
0,24	0-36	3,0	2,0	1,7

		evaluación visual		
mediador [mmoles/g de resina]	inicio del curado [min]	después de 2h	después de 24h	después de 48h
1=muy bueno; 2=bueno; 3=satisfactorio				

El curado se observó visualmente y se determinó como se describió anteriormente.

- 5 Por otra parte, se evaluaron la dureza, espesor y homogeneidad de la resina. Los parámetros se evaluaron visualmente y, además, pinchando la resina con una espátula. Posteriormente se aplicaron los criterios resumidos en la tabla anterior. 3 indica una muestra de espesor medio, que va de blanda a sólida con líquido residual; 2 indica una muestra espesa, sólida y con menor contenido de líquido residual y 1 indica una muestra espesa, que es muy sólida y casi sin líquido residual.

Los mejores resultados se lograron entre 0,01 y 0,06 mmoles de ACAC/g de resina.

Aumento de la concentración de agua

- 10 Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 12. La enzima (peroxidasa, Sigma Aldrich, #P8250) se disolvió en concentraciones de agua entre 10 y 20% en peso.

Tabla 12

enzima peroxidasa, sólida:	17 mg/g de resina
agua:	10-20% en peso
mediador (ACAC):	0,05 mmoles/g de resina
peróxido (Butanox M-50):	0,5% en peso

15

Tabla 13: Resultados

agua [% en peso]	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
10	22	71	80
15	0	66	76
20	50	47	78

El mejor resultado se alcanzó con un contenido de agua de 10% en peso. Con concentraciones de agua más altas, el tiempo de gelificación aumentó, pero la dureza Shore A de la muestra final disminuyó.

Peroxidasas de varios proveedores

- 20 Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 14. Las enzimas se disolvieron en 10% en peso de agua.

Tabla 14

enzima peroxidasa, sólida:	17 mg/g de resina
----------------------------	-------------------

ES 2 964 920 T3

agua:	10% en peso
mediador (ACAC):	0,5 mmoles/g de resina
peróxido (Butanox M-50):	0,5% en peso

La actividad de la enzima se determinó utilizando ABTS como sustrato. 1U representa una unidad que oxida 1,0 μ moles de ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) por minuto a pH 5,0 a 25°C, medido a A=405 nm (Spark, Tecan).

5

Tabla 15: Resultados

proveedor	número de artículo	actividad enzimática [U/mg de proteína]	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
abcr	AB348238	313	41	44	77
Alfa Aesar	J60026	109	58	41	76
Amano	Amano PO-3	652	11	83	85
Amresco	417	n/A	20	73	76
BBI Solutions	161451BBI	497	25	79	85
	161453BBI	443	81	48	77
	161455BBI	412	133	52	87
	161457BBI	256	32	44	66
Biosynth	P-2000	236	92	33	71
Calzyme	100A0400	577	29	89	81
	100A0600	519	16	81	89
Chemical Point	CP9003-99-0-BULK	291	15	42	76
Creative Enzymes	PHAM-231	177	24	69	83
Faizyme	16001	356	16	73	82
	16002	348	19	68	77
	16004	196	n/A	20	56
	16005	169	n/A	20	58
Iris Biotech	LS-1217	266	37	43	76

proveedor	número de artículo	actividad enzimática [U/mg de proteína]	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
Proactive Molecular Research	P113-0165	260	16	59	69
Sigma Aldrich	P8125	175	51	40	70
	P8250	325	18	80	91
	P8375	427	14	77	84
TCI Chemicals	P0073	318	17	73	80

De la tabla se desprende que todas las peroxidases mostraron un efecto de curado, independientemente de su origen de diferentes proveedores comerciales.

DMSO como disolvente

- 5 Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 16. La enzima (peroxidasa, Sigma Aldrich, #P8250) se disolvió en diversas concentraciones de mezclas de agua-DMSO. No se utilizó ningún mediador en este experimento.

Tabla 16

enzima peroxidasa, sólida:	17 mg/g de resina
peróxido (Butanox M-50):	0,2% en peso

10

Tabla 17: Resultados

agua [% en peso]	DMSO [% en peso]	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
0	10	49	79	82
9	1	86	78	84
5	5	58	79	83

Sin enzima no se pudo detectar ningún curado.

De la tabla se desprende que el curado de la resina con peroxidasa también fue posible sin agua ni mediador en el sistema.

15 Curado con diversas resinas y peróxidos

Se realizaron experimentos con el acelerador de Cobalto NL-49P (sin enzima) como control que no es de la invención. Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 18.

Tabla 18

resina	peróxido	peróxido [% en peso]	NL-49P [% en peso]	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
Palatal P 4-01	Butanox M-50	2	1,0	7	88	96
Palatal P 4-01	Trigonox 44B	1	0,5	16	90	93
Palatal A-410	Trigonox 44B	1	0,5	10	90	94
Palatal A 400-01 FC	Butanox M-50	1	1,0	7	91	95
Atlac Premium 100	Butanox LPT-IN	2	2,0	13	85	91

Experimentos con diferentes resinas

La enzima (peroxidasa, BBI Solutions, #161451BBI) se disolvió en 10% en peso de agua.

Tabla 19

enzima peroxidasa, sólida:	17 mg/g de resina
mediador (ACAC):	0,05 mmoles/g de resina
Peróxido (Butanox M-50):	0,5% en peso

5

Tabla 20: Resultados

resina	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
Palatal P 4-01	19	70	82
Palatal A-410	10	75	89
Palatal A 400-01 FC	7	87	89
Derakane Momentum 411-350	18	85	94
Advalite VH-1223	39	29	33
Advalite™ híbrida vinílica 35060-00	n/A	24	37
Atlac Premium 100	n/A	65	77

Con la peroxidasa se podrían curar diferentes sistemas de resinas con base de poliéster insaturado, éster vinílico o con acrilatos o estireno como monómero.

10 Para las pruebas de diferentes peróxidos, se utilizó Palatal P 4-01 como resina.

Tabla 21: Resultados

resina	peróxido	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
Palatal P 4-01	Butanox LPT-IN	31	88	87
Palatal P 4-01	Butanox M-50VR	25	64	79
Palatal P 4-01	Butanox M-50	19	70	82

Con peroxidasa, se podrían utilizar diferentes peróxidos para curar el sistema de resina.

5 Variación de la concentración de DMSO

Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 22. La enzima (peroxidasa, Faizyme, #16001) se disolvió en diversas concentraciones de DMSO. Como mediador se utilizó ácido 6-hidroxi-2-naftoico.

Tabla 22

enzima peroxidasa, sólida:	17 mg/g de resina
DMSO:	2,5-20% en peso
mediador (ácido 6-hidroxi-2-naftoico):	0,05 mmoles/g de resina
peróxido (Butanox M-50):	0,5% en peso

10

Tabla 23: Resultados

DMSO [% en peso]	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 2h	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
2,5	36	20	83	87
5,0	4	85	97	98
7,5	5	90	97	97
10,0	5	89	97	97
15,0	4	73	94	95
20,0	6	66	90	90

El mejor resultado se alcanzó con DMSO al 7,5% en peso.

Variación de la concentración de enzima con DMSO como disolvente

15 Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 24. La enzima (peroxidasa, Faizyme, #16001) se disolvió en DMSO al 7,5% en peso.

Tabla 24

enzima peroxidasa, sólida:	0-10 mg/g de resina
DMSO:	7,5% en peso
mediador (ácido 6-hidroxi-2-naftoico):	0,05 mmoles/g de resina
peróxido (Butanox M-50):	0,5% en peso

Tabla 25: Resultados

enzima, sólida [mg/g de resina]	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 2h	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
0,0	n/A	X	X	X
2,5	271	X	71	87
5,0	30	59	91	92
7,5	16	67	94	95
10,0	10	77	97	96
x: no se detectó ningún curado				

5

Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 26. La enzima (peroxidasa, Faizyme, #16001) se disolvió en DMSO al 7,5% en peso.

Tabla 26

enzima peroxidasa, sólida:	0-10 mg/g de resina ¹⁰
DMSO:	7,5% en peso
mediador (ácido 6-hidroxi-2-naftoico):	0,1 mmoles/g de resina
peróxido (Butanox M-50):	0,5% en peso

10

Tabla 27: Resultados

enzima, sólida [mg/g de resina]	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 2h	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
0,00	X	X	X	X
0,25	1387	X	X	0*

enzima, sólida [mg/g de resina]	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 2h	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
0,50	214	0	84	87
1,00	49	21	80	83
2,50	11	75	95	94
5,00	5	92	96	96
7,50	4	92	97	96
10,00	3	92	96	96

0*: El curado de la muestra era visible, pero la muestra era demasiado blanda para medir la dureza Shore A.

También con DMSO, una concentración creciente de enzima conduce a una disminución del tiempo de gelificación y un aumento de la dureza.

Curado con H₂O₂ como peróxido

- 5 Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 28. El mediador ácido 6-hidroxi-2-naftoico y la enzima (peroxidasa, Faizyme, #16001) se disolvieron en DMSO al 10% en peso.

Tabla 28

enzima peroxidasa, sólida:	10 mg/g de resina
agua/DMSO:	10% en peso
mediador (6-hidroxi-2-naftoesaure/ACAC):	0,05 mmoles/g de resina
peróxido (H ₂ O ₂ , 30%):	0,1-0.3% en peso

10

Tabla 29: Resultados

H ₂ O ₂ (30%) [% en peso]	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 2h	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
0,1	n/A	X	52	88
0,3	n/A	X	0*	68

0*: El curado de la muestra era visible, pero la muestra era demasiado blanda para medir la dureza Shore A.
x: no se detectó ningún curado

A continuación, la enzima se disolvió en 10% en peso de agua y se usó ACAC como mediador.

Tabla 30

H ₂ O ₂ (30%) [% en peso]	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 2h	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
0,6	n/A	X	33	79

Con ambos disolventes (DMSO o agua), era posible el curado de la resina con peroxidasa y H₂O₂.

Curado de capas finas

- 5 Las muestras se prepararon como se describió anteriormente (véase preparación de muestras) utilizando las cantidades descritas en la tabla 30. La enzima (peroxidasa, Faizyme, #16001) se disolvió en DMSO al 7,5% en peso.

Tabla 31

enzima peroxidasa, sólida:	17 mg/g de resina
mediador (ácido 6-hidroxi-2-naftoico):	0,05 mmoles/g de resina
peróxido (Butanox M-50)	0,5% en peso

- 10 La mezcla se transfirió a una placa de vidrio y se extendió con una rasqueta (300 µm). El curado se probó raspando la resina con una espátula. Además, se probó un ejemplo comparativo que no es de la invención con cobalto en lugar de la enzima y el mediador.

Se observó un curado comparable con peroxidasa o cobalto. Como resultado también fue posible un curado en película fina con peroxidasa.

Curado con catalasas

- 15 Para probar si la enzima catalasa también puede utilizarse adecuadamente en los sistemas de resina de curado, se llevó a cabo el siguiente experimento con catalasa en lugar de peroxidasa. La enzima se disolvió en 10% en peso de agua.

Tabla 32

enzima catalasa, sólida:	17 mg/g de resina
agua:	10% en peso
mediador (ACAC):	0,5 mmoles/g de resina
peróxido (Butanox M-50):	0,5% en peso

Tabla 33: Resultados

origen	proveedor	número de artículo	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
hígado bovino	Sigma	C40	>120	0*	0*

0*: El curado de la muestra era visible, pero la muestra era demasiado blanda para medir la dureza Shore A.

La enzima se disolvió al 10% en peso en una mezcla de DMSO y agua (50:50).

Tabla 34

enzima catalasa, sólida:	17 mg/g de resina
DmsO/agua (50:50):	10% en peso
peróxido (Butanox M-50):	0,5% en peso

5

Tabla 35: Resultados

origen	proveedor	núm. de pedido	tiempo de gelificación [min]	Shore A después de 2h	Shore A después de 24h	Shore A después de 48h
hígado bovino	Sigma	C40	n/A	X	X	0*
hígado bovino	Sigma Aldrich	E3289	n/A	0*	16	37

0*: El curado de la muestra era visible, pero la muestra era demasiado blanda para medir la dureza Shore A.

Las tablas muestran que el empleo de catalasa conduce también al curado de la resina.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende
- a) una resina curable o un componente prepolimérico que tiene grupos polimerizables etilénicamente insaturados,
 - b) un monómero polimerizable etilénicamente insaturado,
 - 5 c) una oxidorreductasa y
 - d) al menos uno de un peróxido orgánico y peróxido de hidrógeno
- en donde la composición comprende entre 0,0 y 20,0% en peso de agua, calculado sobre el peso total de la composición.
2. La composición según la reivindicación 1, en donde la oxidorreductasa es una peroxidasa (EC 1.11.1).
- 10 3. La composición según la reivindicación 2, en donde la peroxidasa (EC 1.11.1) es una de peroxidasa (EC 1.11.1.7), catalasa (EC 1.11.1.6) o mezclas de las mismas.
4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la oxidorreductasa es de origen vegetal, fúngico, mamífero, de levadura o bacteriano.
- 15 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de enzima está en el rango de 0,01 a 40,00 mg/g, basándose en el peso de los componentes a) + b).
6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende adicionalmente un mediador.
7. La composición según la reivindicación 6, en donde el mediador es al menos uno de ácido 6-hidroxi-2-naftoico o Acetilacetona (ACAC).
- 20 8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición es líquida a una temperatura de 23°C.
9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende entre 0,0 y 40,0% de disolvente orgánico.
- 25 10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende adicionalmente dimetilsulfóxido.
11. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende adicionalmente partículas sólidas seleccionadas entre cargas, pigmentos, fibras y combinaciones de los mismos.
12. Un kit de partes para preparar la composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende
- 30 I. un módulo aglutinante que comprende
- a) una resina curable o un componente prepolimérico que tiene grupos polimerizables etilénicamente insaturados,
 - b) un monómero polimerizable etilénicamente insaturado, y
 - c) una oxidorreductasa, y
- 35 II. un módulo endurecedor que comprende al menos uno de un peróxido orgánico y peróxido de hidrógeno, en donde cada módulo comprende entre 0,0 y 20,0% en peso de agua, calculado sobre el peso del módulo.
13. Un kit de partes para preparar la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 anteriores, que comprende
- I. un módulo aglutinante que comprende
- 40 a) una resina curable o un componente prepolimérico que tiene grupos polimerizables etilénicamente insaturados,
- b) un monómero polimerizable etilénicamente insaturado,
- II. un módulo endurecedor que comprende al menos uno de un peróxido orgánico y peróxido de hidrógeno, y

III. un módulo activador que comprende una oxidoreductasa,

en donde el módulo aglutinante y el módulo endurecedor comprenden entre 0,0 y 20,0% en peso de agua, calculado sobre el peso del módulo.

14. Un procedimiento de formación de una pieza con forma tridimensional que comprende las etapas de

- 5
- i. preparar una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 anteriores,
 - ii. conferir a la composición la forma tridimensional deseada, y
 - iii. curar la composición mediante polimerización por radicales.

15. El procedimiento según la reivindicación 14, en donde la etapa ii) se lleva a cabo introduciendo la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 anteriores en un molde.

- 10
16. El procedimiento según la reivindicación 14 o 15, en donde el procedimiento incluye adicionalmente la etapa de impregnar fibras con la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 anteriores.