



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 340 965**

51 Int. Cl.:  
**C08F 299/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07765084 .4**

96 Fecha de presentación : **05.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2094754**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54

Título: **Composiciones de resinas poliéster insaturadas o resinas de éster vinílico.**

30

Prioridad: **06.07.2006 EP 06014026**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.06.2010**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.06.2010**

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, Ronald, Ivo**

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 340 965 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 poliéster insaturadas o resinas de éster vinílico.

5 La presente invención se refiere a una composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente; comprendiendo el primer componente una resina poliéster insaturada o resina de éster vinílico y comprendiendo el segundo componente un compuesto peróxido que tiene la fórmula ROOH, en la cual R es hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido. En particular, la presente invención se refiere a composiciones de dos componentes de resina poliéster insaturada o resina de éster vinílico para piezas de estructuras.

10 La presente invención se refiere también adicionalmente a objetos y piezas de estructuras preparados a partir de tales composiciones de dos componentes. La presente invención se refiere finalmente también a un proceso para curado de tales composiciones de dos componentes.

15 Como se entiende en esta memoria, se considera que los objetos y piezas de estructuras tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. El término "objetos y piezas de estructuras" como se entiende en esta memoria incluye también las composiciones de resina curadas como se utilizan en el campo del anclaje químico, construcción, techados, solados, aspas de molinos de viento, envases, tanques, tubos, piezas de automóviles, embarcaciones, etc.

20 Como se utiliza en esta memoria, el término "sistema de dos componentes" hace referencia a sistemas en los cuales dos componentes separados (A y B) se encuentran separados sustancialmente uno de otro, por ejemplo en cartuchos separados o análogos, y se contempla la inclusión de cualquier sistema en el cual cualquiera de dichos dos componentes separados (A y B) pueden contener componentes separados adicionales. Los componentes se combinan en el momento en que se utiliza el sistema.

En el curado de resinas poliéster insaturadas y resinas de éster vinílico, clases de resinas que pueden curarse generalmente bajo la influencia de peróxidos, el tiempo de gel es una característica muy importante de las propiedades de curado. Adicionalmente, son importantes también el tiempo desde que se alcanza el tiempo de gel hasta que se alcanza la temperatura pico, y el nivel de la temperatura pico (la temperatura pico máxima da generalmente como resultado un mejor curado). Aparte de ello, por supuesto, también son importantes las propiedades mecánicas de los objetos y/o piezas de estructuras obtenidos en el proceso de curado. Como se entiende en esta memoria, el tiempo de gel representa el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para aumentar en temperatura desde 25°C a 35°C. Normalmente, esto corresponde al tiempo durante el cual la fluidez (o viscosidad) de la resina se encuentra todavía dentro de un intervalo en el cual la resina puede manipularse fácilmente. En las operaciones de moldeo cerrado, por ejemplo, es muy importante conocer este periodo de tiempo. De acuerdo con ello, el término "buenas propiedades de curado" refleja, entre otras cosas, que la composición de resina tenga propiedades de tiempo de gel adecuadas: es decir, la resina a curar debería permanecer suficientemente fluida durante un tiempo aceptable en la primera etapa del curado. Para las buenas propiedades de curado es importante que el tiempo de gel sea suficientemente corto, es decir del orden de algunos minutos hasta varias decenas de minutos. Por razones de eficiencia de proceso y de los resultados a alcanzar, el experto en la técnica intentará de acuerdo con ello encontrar siempre opciones a fin de conseguir un tiempo de gel mínimo, manteniendo simultáneamente buenas propiedades mecánicas de los productos finalmente curados. Adicionalmente, el experto tratará también de encontrar composiciones de resina curables que tengan buena estabilidad al almacenamiento, es decir que sean estables (es decir que sus propiedades de manipulación se mantengan sin gelificación) antes de ser sometidas a curado durante al menos una semana después de la fabricación de la composición de resina.

W.D. Cook *et al.*, en Polym. Int. Vol. 50, 2001, en las páginas 129-134 describen en un artículo interesante diversos aspectos de control del tiempo de gel y del comportamiento exotérmico durante el curado de resinas poliéster insaturadas. Dichos autores demuestran también de qué modo puede seguirse el comportamiento exotérmico durante el curado de tales resinas. Las Figuras 2 y 3 de este artículo muestran los tiempos de gel en las partes inferiores de las exotermias medidas. Dado que estos autores concentraban su atención en las exotermias como un todo, los mismos introdujeron también alguna corrección de las exotermias respecto a la pérdida de calor. Sin embargo, como puede verse en las figuras, dicha corrección para pérdida de calor no es relevante para tiempos de gel inferiores a 100 minutos.

55 Todas las resinas poliéster, por su naturaleza, sufren algunos cambios a lo largo del tiempo desde su producción hasta su curado real. Una de las características en las cuales se hacen visibles dichos cambios es la estabilidad en el estado curable de la resina después de su fabricación.

60 Los sistemas de resina poliéster insaturada o resina de éster vinílico de la técnica anterior se curan por regla general bajo la influencia de peróxidos y se pre-aceleran por la presencia de compuestos metálicos, especialmente sales de cobalto, aminas terciarias y mercaptanos. Como puede verse por el artículo de W.D. Cook *et al.*, como se ha citado arriba, los aceleradores de cobalto son los aceleradores más comunes que se utilizan. Naftenato de cobalto y octanoato de cobalto son los acelerados más ampliamente utilizados en las resinas de la técnica anterior. En las resinas estándar de poliéster insaturado y éster vinílico de la técnica anterior, aquellos están presentes usualmente en una cantidad de 0,1 a 10 mmol/kg. Un artículo de revisión excelente de M. Malik *et al.* en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40 (2&3), p. 139-165 (2000) proporciona una buena revisión del estado actual de estos sistemas de resina. El curado se aborda en el capítulo 9. La presencia de cobalto en los sistemas de resina, sin embargo, generalmente

## ES 2 340 965 T3

es indeseable por razones ambientales debido a la sospecha de carcinogenicidad (toxicidad) del cobalto. Esto es tanto más importante, a medida que el contenido de cobalto de los sistemas de resina es mayor.

5 Además de aceleradores, las resinas poliéster contienen también usualmente inhibidores radicales para asegurar que los sistemas de resina no se gelifican prematuramente (es decir que los mismos tienen una estabilidad satisfactoria al almacenamiento). Adicionalmente, los inhibidores de radicales están siendo utilizados para asegurar que los sistemas de resina tienen un tiempo de gel apropiado y/o para ajustar el valor del tiempo de gel del sistema de resina a un valor aún más adecuado.

10 En muchos casos, en la técnica anterior la iniciación de la polimerización de las resinas poliéster insaturadas, etc. por reacciones rédox que implican peróxidos, se acelera o pre-acelera por un compuesto de cobalto en combinación con otro acelerador.

15 Un artículo de revisión excelente de M. Malik *et al.*, en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40 (2&3), p. 139-165 (2000) proporciona una revisión satisfactoria del estado actual de los sistemas de resina.

20 Todos los poliésteres insaturados y ésteres vinílicos sufren pequeños cambios a lo largo del almacenamiento. Una de las características que refleja estos cambios es la denominada deriva del tiempo de gel o cambio del tiempo de gel durante el almacenamiento.

25 De acuerdo con ello, para las resinas poliéster insaturadas que forman parte del estado actual de la técnica, existe todavía necesidad de encontrar nuevas combinaciones de aceleradores para los sistemas de resina que pueden curarse con hidroperóxidos. Preferiblemente, las propiedades mecánicas de la composición de resina después del curado con un peróxido se mantienen inalteradas (o mejoran) como resultado de los cambios en la composición de resina. Además, por razones ambientales, la presencia de cobalto en las resinas es menos preferida.

30 Los autores de la presente invención han encontrado ahora, sorprendentemente, que podría obtenerse un curado eficiente por el uso de una composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, en donde el primer componente es una composición de resina que comprende una resina poliéster insaturada o resina de éster vinílico, un compuesto de hierro y compuesto que contiene tiol, y el segundo componente comprende un compuesto peróxido que tiene la fórmula ROOH, en la cual R es hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

35 De acuerdo con la presente invención, se obtienen composiciones que tienen buenas características de curado; es decir, las composiciones de acuerdo con la invención tienen un tiempo de gel corto, tiempo pico corto y/o temperatura pico alta. En el curado de las resinas poliéster insaturadas, el tiempo de gel es una característica muy importante de las propiedades de curado. Adicionalmente, son importantes el tiempo desde que se alcanza el tiempo de gel hasta que se alcanza la temperatura pico, y el nivel de temperatura pico (una temperatura pico más alta da generalmente como resultado mejor curado).

40 De acuerdo con la presente invención, pueden obtenerse objetos curados esencialmente exentos de cobalto con propiedades mecánicas excelentes y bajas cantidades de estireno residual.

45 En el pasado se han realizado intentos para encontrar composiciones de resina preaceleradas por otros metales distintos de cobalto. Puede hacerse referencia por ejemplo a US-A-4.380.605 que describe que la reticulación de resinas poliéster insaturadas a la temperatura ambiente en presencia de un iniciador de peroxiéster puede ser acelerada por un compuesto mercapto y una sal metálica en la cual la sal metálica se selecciona del grupo constituido por sales de cobre, hierro o una mezcla de sales metálicas. Este documento no expone que una composición de resina que comprende poliéster insaturado, un compuesto de hierro y un compuesto que contiene tiol pudiera curarse con un hidroperóxido.

50 US-A-4.429.092 expone que el curado de una composición de resina de éster vinílico que contiene cobre, estaño y lauril-mercaptano con un hidroperóxido da como resultado un tiempo de gel que es mucho mayor comparado con el uso de un peroxiéster. Este documento expone también que no puede obtenerse curado eficiente alguno por curado de una composición de resina de éster vinílico que contiene hierro y laurilmercaptano con peroxibenzoato de terc-butilo.

55 US-A-5.235.010 describe una composición aceleradora para el curado de resinas poliéster insaturadas que comprende un complejo de al menos dos sales de al menos dos metales diferentes seleccionados del grupo constituido por litio, magnesio, manganeso, cobre, cobalto, vanadio y hierro, y un compuesto orgánico que contiene oxígeno capaz de formar un complejo metálico con dicha sal metálica que incluye al menos un grupo funcional seleccionado del grupo constituido por un grupo aldehído, cetona, éter, éster o alcohol. El curado se efectúa utilizando iniciadores de peróxido convencionales conocidos para uso con poliésteres insaturados, tales como por ejemplo peróxido de metil-etil-cetona o peróxido de acetilacetona. Adicionalmente, otros materiales que incluyen tioles y compuestos que contienen nitrógeno pueden estar presentes durante el proceso de curado. Compuestos adecuados que contienen nitrógeno son amoniaco, sales amónicas, bases heterocíclicas nitrogenadas, aminas cicloalifáticas primarias y aductos de estos materiales con anhídridos o epóxidos. No se da indicación alguna en esta referencia de que la aceleración pueda conseguirse también con la combinación de un compuesto de hierro y un compuesto que contiene tiol.

## ES 2 340 965 T3

US-A-5.310.836 describe una composición aceleradora para el curado de resinas insaturadas maleicas, alifáticas, vinílicas, poliéster, resinas epoxi y poliuretanos que comprende un complejo de un metal seleccionado del grupo constituido por litio, aluminio, magnesio, manganeso, cinc y estaño y un compuesto que contiene grupo tio. No se hace en absoluto sugerencia alguna de que pueda conseguirse la aceleración con la combinación de un compuesto que contiene hierro y un compuesto que contiene tiol.

El contenido de estireno en los objetos obtenidos después del curado de la composición de resina es un factor importante en la determinación de la eficiencia de un sistema de curado. Preferiblemente, la cantidad residual de estireno después del curado es lo más baja posible, dado que esto implica que el curado es muy eficiente. Adicionalmente, una baja cantidad residual de estireno da como resultado una menor emisión de estireno, lo cual es ventajoso desde el punto de vista ambiental. El post-curado se aplica a menudo para pequeños objetos a fin de reducir el contenido de estireno en los objetos pequeños. El post-curado se efectúa generalmente por almacenamiento del objeto a temperatura elevada, por ejemplo a 80°C durante al menos 24 horas.

La resina poliéster insaturada o resina de éster vinílico como se comprende en las composiciones de resina del componente A de acuerdo con la presente invención, puede seleccionarse convenientemente de las resinas poliéster insaturadas o resinas de éster vinílico que son conocidas por el operario experto. Ejemplos de resinas poliéster insaturadas o resinas de éster vinílico adecuadas para ser utilizadas como sistemas básicos de resina en las resinas de la presente invención se subdividen en las categorías clasificadas por Malik *et al.*, citadas anteriormente.

- (1) Resinas orto: éstas están basadas en anhídrido ftálico, anhídrido maleico, o ácido fumárico y glicoles, tales como 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol o bisfenol-A hidrogenado. Comúnmente, las derivadas de 1,2-propilenglicol se utilizan en combinación con un diluyente reactivo tal como estireno.
- (2) Resinas iso: éstas se preparan a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico, y glicoles. Estas resinas pueden contener proporciones mayores de diluyente reactivo que las resinas orto.
- (3) Fumaratos de bisfenol-A: éstos están basados en bisfenol-A etoxilado y ácido fumárico.
- (4) Clorendics: son resinas preparadas a partir de anhídridos o fenoles que contienen cloro/bromo en la preparación de las resinas UP.
- (5) Resinas de éster vinílico: éstas son resinas que se utilizan en muchos casos debido a su resistencia a la hidrólisis y sus excelentes propiedades mecánicas, así como su baja emisión de estireno, que tienen sitios insaturados únicamente en la posición terminal, introducidos por reacción de resinas epoxi (v.g. diglicidil-éter de bisfenol-A, epóxidos del tipo fenol-novolaca, o epóxidos basados en tetrabromobisfenol-A) con ácido met(acrílico). En lugar de ácido met(acrílico) puede utilizarse también met(acrilamida).

Además de estas tres clases de resinas, las denominadas resinas de dicitropentadieno (DCPD) pueden distinguirse también como resinas poliéster insaturadas.

Como se utiliza en esta memoria, una resina de éster vinílico es una resina con funcionalidad met(acrilato). Además de las resinas de éster vinílico que se describen en Malik *et al.*, también la clase de resinas de éster vinílico-uretano (o resina uretano-metacrilato) puede distinguirse como resinas de éster vinílico. Preferiblemente, el éster vinílico utilizado en la presente invención es una resina obtenida por la esterificación de una resina epoxi con ácido (met)acrílico o (met)acrilamida.

Todas estas resinas, como pueden utilizarse convenientemente en el contexto de la presente invención, pueden estar modificadas de acuerdo con métodos conocidos por el operario experto, v.g. para alcanzar un índice de acidez, índice de hidroxilo o índice de anhídrido menor, o para hacerse más flexibles debido a la inserción de unidades flexibles en la cadena principal, etc. La clase de resinas DCPD se obtiene, bien sea por modificación de cualquiera de los tipos de resina anteriores por reacción Diels-Alder con ciclopentadieno, o bien se obtienen aquéllas alternativamente haciendo reaccionar en primer lugar ácido maleico con dicitropentadieno, seguido por la fabricación de la resina como se ha indicado anteriormente.

Por supuesto, asimismo otros grupos de reactivos curables por reacción con peróxidos pueden estar presentes en las resinas, por ejemplo grupos reactivos derivados de ácido itacónico, ácido citracónico y grupos alílicos, etc. De acuerdo con ello, las resinas poliéster insaturadas o resinas de éster vinílico utilizadas en la presente invención pueden contener disolventes. Los disolventes pueden ser inertes respecto al sistema de resina o pueden ser reactivos con el mismo durante el paso de curado. Se prefieren particularmente los disolventes reactivos. Ejemplos de disolventes reactivos adecuados son estireno,  $\alpha$ -metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Las resinas poliéster insaturadas y resinas de éster vinílico como las que se utilizan en el contexto de la presente invención pueden ser cualquier tipo de tales resinas, pero preferiblemente se seleccionan del grupo de resinas DCPD, resinas isoftálicas y resinas ortoftálicas, y resinas de éster vinílico. Ejemplos más detallados de resinas pertenecientes a tales grupos de resinas han sido indicados en la parte precedente de la memoria descriptiva. De modo más preferible,

## ES 2 340 965 T3

la resina es una resina poliéster insaturada seleccionada preferiblemente del grupo de resinas DCPD, resinas isoftálicas y resinas ortoftálicas.

5 La composición de resina tiene preferiblemente un índice de acidez en el intervalo de 0,001-300 mg KOH/g de la composición de resina. Como se utiliza en esta memoria, el índice de acidez de la composición de resina se determina por titulación de acuerdo con ISO 2114-2000. Preferiblemente, el peso molecular de la resina poliéster insaturada o resina de éster vinílico está comprendido en el intervalo de 500 a 200.000 g/mol. Como se utiliza en esta memoria, el peso molecular de la resina se determina utilizando cromatografía de permeación de gel de acuerdo con ISO 13885-1.

10 La composición de resina comprende generalmente menos de 5% en peso de agua.

En el contexto de la invención pueden utilizarse todas las clases de compuestos hierro. De acuerdo con la invención, el compuesto de hierro presente en la composición de resina es preferiblemente una sal o complejo de hierro. Más preferiblemente, el compuesto de hierro es una sal o complejo de hierro<sup>2+</sup> o una sal o complejo de hierro<sup>3+</sup>. Aún más preferiblemente, el compuesto de hierro es una sal de hierro<sup>2+</sup> o sal de hierro<sup>3+</sup>. La sal de hierro<sup>2+</sup> es preferiblemente una sal orgánica de hierro<sup>2+</sup>. La sal de hierro<sup>3+</sup> es preferiblemente una sal orgánica de hierro<sup>3+</sup>. La sal orgánica de hierro<sup>2+</sup> o la sal orgánica de hierro<sup>3+</sup> es preferiblemente un carboxilato de hierro o un acetoacetato de hierro. Estará claro que, en lugar de un solo compuesto de hierro puede utilizarse también una mezcla de compuestos de hierro.

20 El compuesto de hierro está presente preferiblemente en la composición de resina en una cantidad de al menos 1 mmol de hierro por kg del sistema de resina primario, más preferiblemente al menos 3 mmol de hierro por kg de sistema de resina primario. El límite superior del contenido de hierro no es muy crítico, aunque por razones de eficiencia de costes y/o color, por supuesto, no se aplicarán concentraciones extremadamente altas. Generalmente, la concentración del compuesto de hierro en el sistema de resina primario será menor de 50 mmol de hierro por kg de sistema de resina primario, preferiblemente menor de 30 mmol de hierro por kg de sistema de resina primario.

30 Para comprensión de la invención, y para evaluación apropiada de las cantidades de compuesto de hierro que están presentes en la composición de resina del componente A, debe entenderse que el término "sistema de resina primario" como se utiliza en esta memoria significa el peso total de la resina, pero con exclusión de cualesquiera cargas que puedan utilizarse cuando se aplica el sistema de resina para sus usos propuestos. El sistema de resina primario se compone por tanto de la resina poliéster insaturada o resina de éster vinílico, cualesquiera aditivos presentes en la misma (con excepción del componente peróxido que debe añadirse inmediatamente antes del curado) solubles en la resina, tales como aceleradores, promotores, inhibidores, agentes de perfil bajo, colorantes (tintes), agentes tixotrópicos, agentes de desmoldeo, etc., así como estireno y otros disolventes que pueden estar usualmente presentes en la misma. La cantidad de aditivos solubles en la resina usualmente puede ser usualmente de 1 a 25% en peso del sistema de resina primario; la cantidad de estireno y/u otro disolvente puede ser tan grande como hasta 50% en peso del sistema de resina primario. El sistema de resina primario, sin embargo, no incluye explícitamente compuestos que no sean solubles en el mismo, tales como cargas (v.g. fibras de vidrio o de carbono), talco, arcilla, pigmentos sólidos (tales como, por ejemplo, dióxido de titanio (blanco de titanio)), retardantes de la llama (v.g., hidratos de óxido de aluminio, etc.

45 El tiol en el compuesto que contiene tiol de la composición de resina del componente A es preferiblemente un tiol alifático. El tiol alifático es preferiblemente un  $\alpha$ -mercapto-acetato o  $\beta$ -mercapto-propionato, o un derivado o mezcla de los mismos. La funcionalidad tiol del compuesto que contiene tiol en la composición de resina es preferiblemente  $\geq 2$ , más preferiblemente  $\geq 3$ .

50 Preferiblemente, la cantidad del compuesto que contiene tiol es de 0,01 a 10% en peso, calculada sobre el peso total del sistema de resina primario. Más preferiblemente, la cantidad del compuesto que contiene tiol es de 0,1 a 2% en peso; aún más preferiblemente está comprendida entre 0,25% y 1,5% en peso.

En una realización preferida de la invención, la composición de resina del componente A comprende también una base debido a que esto da como resultado un curado más eficiente, es decir un tiempo de gel más corto y/o una temperatura pico más alta.

55 Preferiblemente, la base es una base orgánica con  $pK_a \geq 10$ , o la base es un compuesto de metal alcalino o metal alcalinotérreo. Más preferiblemente, la base es un compuesto de metal alcalino o metal alcalinotérreo. La base orgánica con  $pK_a \geq 10$  es preferiblemente un compuesto nitrogenado, preferiblemente una amina, más preferiblemente una amina terciaria. El compuesto de metal alcalino o metal alcalinotérreo es preferiblemente un óxido, hidróxido, carboxilato, carbonato o hidrocarbonato. Preferiblemente, el metal alcalino no es litio y el metal alcalinotérreo no es magnesio teniendo en cuenta la baja solubilidad de los compuestos de litio y magnesio en la composición de resina. Muy preferiblemente, la base es un compuesto de potasio. El compuesto de potasio es preferiblemente un carboxilato de potasio, preferiblemente un carboxilato de potasio C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>. En una realización preferida de la presente invención, el carboxilato de potasio se forma *in situ* por adición de hidróxido de potasio a la composición de resina.

65 Preferiblemente, la cantidad de la base es de 0,001 a 2,000 mmol/kg del sistema de resina primario. Más preferiblemente, la cantidad de la base es de 0,1 a 200 mmol/kg del sistema de resina primario.

## ES 2 340 965 T3

En la composición de resina del componente A, la relación molar entre el hierro y la funcionalidad básica de la base es preferiblemente de 10:1 a 1:200, más preferiblemente de 3:1 a 1:25. La relación molar entre los grupos tiol del compuesto que contiene tiol y la funcionalidad básica de la base es preferiblemente de 300:1 a 1:40, más preferiblemente de 20:1 a 1:4. La relación molar entre el hierro y los grupos tiol del compuesto que contiene tiol es preferiblemente de 10:1 a 1:400, más preferiblemente de 1:1 a 1:55.

El segundo componente (componente B) del sistema de dos componentes comprende un compuesto peróxido que tiene la fórmula ROOH, en la cual R es hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido. El peróxido puede ser sólido o líquido. Ejemplos de peróxidos adecuados son: hidroperóxidos de alquilo terciario (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo), otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), la clase especial de hidroperóxidos formados por el grupo de peróxidos de cetonas (perce-tonas, que son un producto de adición de peróxido de hidrógeno y una cetona, tales como, por ejemplo, peróxido de metil-etil-cetonas y peróxido de acetilacetona. En muchos casos los peróxidos orgánicos utilizados como agentes de curado son hidroperóxidos terciarios, es decir peroxi-compuestos que tienen átomos de carbono terciario unidos directamente a un grupo -OOH. Evidentemente, pueden utilizarse también mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos en el contexto de la presente invención. Los peróxidos pueden ser también peróxidos mixtos, es decir peróxidos que contienen dos cualesquiera de diferentes restos que contienen peroxígeno en una molécula.

Muy preferentemente, sin embargo, el peróxido es un hidroperóxido líquido. El hidroperóxido líquido, por supuesto, puede ser también una mezcla de hidroperóxidos. La manipulación de los hidroperóxidos líquidos cuando se curan las resinas para su uso final es generalmente más fácil: los mismos tienen mejores propiedades de mezcla y se disuelven más rápidamente en la resina a curar.

En particular, se prefiere que el peróxido se seleccione del grupo de peróxidos de cetona, una clase especial de hidroperóxidos. El peróxido más preferido en términos de propiedades de manipulación y economía es el peróxido de metil-etil-cetona (peróxido de MEK).

En una realización preferida de la invención, la composición de dos componentes de acuerdo con la invención contiene también uno o más diluyentes reactivos, preferiblemente en una cantidad de al menos 5% en peso.

Tales diluyentes reactivos son especialmente relevantes para reducir la viscosidad de la resina a fin de mejorar las propiedades de manipulación de la resina, particularmente para su utilización en técnicas tales como inyección a vacío, etc. No obstante, la cantidad de dicho diluyente reactivo en la composición de resina de acuerdo con la invención no es crítica. Preferiblemente, el diluyente reactivo es un metacrilato y/o estireno.

En una realización más preferida de la presente invención, la composición de resina contiene también uno o más inhibidores de radicales.

Más preferiblemente, las composiciones de resina de acuerdo con la invención contienen uno o más inhibidores de radicales seleccionados de los grupos de compuestos fenólicos, radicales estables como galvinoxilo y sus derivados o compuestos basados en N-oxilo, catecoles o fenotiazinas.

La cantidad de inhibidor de radicales que se utiliza en el contexto de la presente invención puede, sin embargo, variar dentro de límites muy amplios y puede seleccionarse como una primera indicación del tiempo de gel que se desea alcanzar. Preferiblemente, la cantidad de inhibidor fenólico es de aproximadamente 0,001 a 35 mmol por kg del sistema de resina primario, y más preferiblemente, la misma asciende a más de 0,01, muy preferiblemente más de 0,1 mmol por kg del sistema de resina primario. El experto en la técnica puede evaluar muy fácilmente, dependiendo del tipo de inhibidor deseado, qué cantidad del mismo conduce a resultados satisfactorios de acuerdo con la invención.

Ejemplos adecuados de inhibidores de radicales que pueden utilizarse en las composiciones de resina de acuerdo con la invención son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butilfenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometil-fenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-isopropilideno-difenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metileno-di-p-cresol, hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, catecol, 4-t-butilcatecol, 4,6-di-t-butilcatecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzo-quinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-t-butil- $\alpha$ -(3,5-di-t-butil-4-oxo-2,5-ciclohexadien-1-ilideno)-p-toliloxi (galvinoxilo), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ol (un compuesto al que se hace referencia también como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto al que se hace referencia también como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto al que se hace referencia también como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetra-metil-3-carboxil-pirrolidina (denominado también 3-carboxi-PROXYL), aluminio-N-nitrosfenil-hidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

Ventajosamente, la cantidad de inhibidor de radicales en la composición de resina de acuerdo con la invención está comprendida en el intervalo de 0,0001 a 10% en peso, calculada sobre el peso total del sistema de resina primario de la composición de resina. Más preferiblemente, la cantidad de inhibidor de radicales en la composición de resina está comprendida en el intervalo de 0,001 a 1% en peso.

## ES 2 340 965 T3

En realizaciones específicamente preferidas de la invención, la composición de dos componentes está esencialmente exenta de cobalto. Esencialmente exenta de cobalto significa que la concentración de cobalto es menor que 0,01 mmol de Co por kg del sistema de resina primario, preferiblemente menor que 0,001 mmol de Co por kg del sistema de resina primario. Muy preferiblemente, la composición de dos componentes está exenta de cobalto.

La composición de dos componentes de acuerdo con la presente invención puede aplicarse en todas aquellas aplicaciones que son usuales para tales tipos de resinas. En particular, aquéllas pueden utilizarse convenientemente en aplicaciones de moldeo cerrado, pero pueden aplicarse también en aplicaciones de moldeo abierto. Para las aplicaciones de molde cerrado, es especialmente importante que el fabricante de los productos de molde cerrado pueda utilizar fiablemente la tendencia favorable (es decir, reducida) a la deriva del tiempo de gel de las composiciones de resina de acuerdo con la invención. Segmentos finales en los cuales pueden aplicarse las composiciones de resinas poliéster insaturadas o resinas de éster vinílico de acuerdo con la presente invención son también aplicaciones marinas, anclaje químico, techados, construcción, revestimientos, tuberías y tanques, solados, aspas de molinos de viento, masillas, etc. Es decir, las composiciones de resina de acuerdo con la invención pueden utilizarse en todos los usos conocidos de resinas poliéster insaturadas y resinas de éster vinílico.

La presente invención se refiere ulteriormente también a todos aquellos objetos o piezas de estructuras que se obtienen cuando se curan las composiciones de dos componentes de acuerdo con la invención. Estos objetos y piezas de estructuras tienen propiedades mecánicas excelentes.

La presente invención se refiere también a un proceso para curado por radicales de la composición de dos componentes de acuerdo con la invención. Se ha encontrado, sorprendentemente, que la combinación del compuesto de hierro y el compuesto que contiene tiol acelera el curado por radicales del poliéster insaturado o el éster vinílico con el peróxido. El curado se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de -20 a +200°C, preferentemente en el intervalo de -20 a +100°C, y muy preferiblemente en el intervalo de -10 a +60°C (el denominado curado en frío). En una realización preferida, el curado se efectúa esencialmente en ausencia de cobalto.

La invención se demuestra a continuación por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos soportan el alcance de las reivindicaciones. La invención, sin embargo, no está restringida a las realizaciones específicas que se muestran en los ejemplos.

### Parte experimental

Las resinas utilizadas para curado son productos disponibles comercialmente de DSM Composite Resins D.W., Schaffhausen, Suiza, y además de ello fue preparada también específicamente por los inventores una resina - a la que se hace referencia en lo sucesivo como resina A - para ser utilizada en los tests. Los peróxidos utilizados para curado son productos disponibles comercialmente de Akzo Nobel Inc.

#### *Preparación de la Resina A*

184,8 de propilenglicol (PG), 135,8 g de dietilenglicol (DEG), 216,1 g de anhídrido ftálico (PAN), 172,8 g de anhídrido maleico (MAN), y 0,075 g de 2-terc-butilhidroquinona se cargaron en un recipiente equipado con un condensador de reflujo, un dispositivo de medida de la temperatura y una entrada de gas inerte. La mezcla se calentó lentamente por métodos usuales a 205°C. A 205°C, la mezcla se mantuvo a presión reducida hasta que el índice de acidez alcanzó un valor inferior a 16 mg KOH/g de resina y la viscosidad por el método de la bola a 100°C era inferior a 50 dPa.s. A continuación se suprimió el vacío con gas inerte, y la mezcla se enfrió a 130°C, después de lo cual la resina UP sólida así obtenida se transfirió a una mezcla de 355 g de estireno y 0,07 g de mono-terc-butilhidroquinona y se disolvió a una temperatura inferior a 80°C. La viscosidad final de la resina alcanzada a 23°C era 640 mPa.s, y el contenido de Materias No Volátiles era 64,5% en peso.

#### *Monitorización del curado*

En la mayoría de los ejemplos y ejemplos comparativos presentados en lo sucesivo se menciona que el curado se monitorizó por medio de equipo estándar de tiempo de gel. Esto tiene por objeto indicar que tanto el tiempo de gel ( $T_{gel}$  o  $T_{25 \rightarrow 35^\circ C}$ ) como el tiempo pico ( $T_{pico}$  o  $T_{25 \rightarrow pico}$ ) se determinaron por medidas de exotermia de acuerdo con el método de DIN 16945, cuando se efectúa el curado de la resina con los peróxidos que se indican en los ejemplos y ejemplos comparativos. El equipo utilizado era por tanto un medidor de tiempo de gel Soform, con un paquete de software Peakpro y hardware de National Instruments; el baño de agua y el termostato utilizados eran respectivamente Haake W26, y Haake DL30.

#### Ejemplos 1a-1e y Experimentos comparativos A-B

Se prepararon formulaciones para el componente A basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, cantidades diversas de tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (4-SH; disponible comercialmente de Bruno Bock Chemische

## ES 2 340 965 T3

Fabrik GmbH & Co.) y 0,14 g de solución de naftenato de hierro en alcohol (12% de Fe metálico). El curado se realizó a 25°C con 3 g de Butanox M-50 como componente B y se monitorizó con el medidor de tiempo de gel. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

	g 4-SH	tiempo de gel (min)	tiempo pico (min)	temp (°C)
Exp Comp A	0	>1200		
Ejemplo 1 a	0,05	8,2	15,9	40
Ejemplo 1b	0,1	6,5	14,9	50
Ejemplo 1c	0,5	7,3	14,7	152
Ejemplo 1d	1	7,6	15,3	147
Ejemplo 1e	2	6,9	15,9	140

Como un experimento comparativo adicional (comp. b) se preparó una formulación con 4-SH pero sin sal de hierro. Después de la adición de Butanox M-50 no se observó curado alguno (tiempo de gel >1200 min).

Estos resultados indican que tanto el hierro como el tiol precisan estar presentes para un curado deficiente.

### Ejemplos 2a-2f

Se prepararon formulaciones para el componente A basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, cantidades diversas de tetraquis-mercaptopropionato de pentaeritritol (4-SH), 1 g de solución de octanoato de potasio en PEG (15%) y 0,14 g de solución de naftenato de hierro en alcohol (12% de Fe metálico). El curado se realizó con 3 g de Butanox M-50 como componente B y se monitorizó con el medidor de tiempo de gel. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	g 4-SH	tiempo de gel (min)	tiempo pico (min)	temp (°C)
2a	0,01	32	51	40
2b	0,05	17	40	48
2c	0,1	7	15	50
2d	0,25	5	23	149
2e	1	3	8	156
2f	2	2	7	147

Estos ejemplos, especialmente en combinación con los resultados del Ejemplo 1, demuestran claramente que la adición de una base acelera el curado de acuerdo con la invención.

### Ejemplo 3

Se preparó una formulación para el componente A basada en 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,5 g de 4-SH, 0,25 g de 1,8-diaza-biciclo[5.4.0]-undec-7-eno y 0,04 g de solución de naftenato de hierro en alcohol (12% de Fe metálico) (1 mmol de Fe/kg de resina primaria). El curado se realizó con 3 g de Butanox M-50 como componente B y se monitorizó con el medidor de tiempo de gel dando como resultado un tiempo de gel de 6,6 min.

Este ejemplo demuestra que pueden utilizarse aminas como base. Adicionalmente, este resultado demuestra que con 1 mmol de hierro por kg de primario (sic) puede conseguirse un curado satisfactorio.

## ES 2 340 965 T3

### Ejemplos 4a-4i

Se prepararon formulaciones basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,55 g de 4-SH y 0,16 g de naftenato de hierro. Se añadieron a estas formulaciones cantidades variables de octanoato de potasio en PEG. Después de agitar durante 5 minutos, se curaron las formulaciones de los componentes A con 3% (con relación al sistema de resina primaria) de Butanox M-50 como el componente B y el curado se monitorizó con el equipo medidor del tiempo de gel. Los resultados se dan en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo	g Koct	tiempo de gel (min)	tiempo pico (min)	temp (°C)
4a	0	4,9	11,1	164
4b	0,05	3,6	10,6	164
4c	0,1	3,1	9,8	168
4d	0,2	2,9	9,7	165
4e	0,5	2,8	10,9	168
4f	1	2,7	10,5	172
4g	1,5	2,4	9,2	178
4h	2	2,3	8,7	177
4i	5	1,3	4,8	185

Estos resultados muestran claramente que el tiempo de gel puede ajustarse por la adición de una base.

### Ejemplos 5a-5d

Se prepararon formulaciones para el componente A basadas en 90 g de resina A, 10 g de estireno, 1 g de 4-SH y 0,15 g de naftenato de hierro. Después de agitar durante 5 min, las formulaciones se curaron con 3% (con relación al sistema de resina primario) de peróxido como el componente B y se monitorizó el curado con el equipo de medidor de tiempo de gel. Los resultados con utilización de diversos peróxidos se dan en la Tabla 4.

TABLA 4

Ejemplo	peróxido	tiempo de gel (min)	tiempo pico (min)	temp (°C)
5a	Butanox M-50	9,2	22	143
5b	Cyclonox LE50	12	24	82
5c	Perkadox 50L	134	165	67
5d	H2O2, 30% en agua	13,5	29	167

Estos resultados indican claramente que el curado puede ajustarse por una selección del peróxido, que puede seleccionarse de una extensa gama de tipos de peróxidos.

## ES 2 340 965 T3

### Ejemplos 6a-e

Se prepararon componentes A por mezcla de x g de diversas resinas, y g de estireno, 1 g de 4-SH y 0,138 de naftenato de hierro (12% hierro, en alcohol) durante 5 min. A continuación se añadieron 1,2 g de Butanox M-50 como el componente B y se monitorizó subsiguientemente el curado con el medidor de tiempo de gel. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

TABLA 5

Ej	Resina (g)	Estireno (g)	tiempo de gel (min)	tiempo pico (min)	temp (°C)
6a	Palatal P 5-01 (90)	10	8,9	22,7	134
6b	Palatal P 6-01 (90)	10	7,3	13,1	186
6c	Palatal P 69-02 (90)	10	7,2	12,6	170
6d	Daron XP 45-A-2 (100)	0	8,7	17,1	168
6e	Synolite 8388-N-1 (100)	0	4,4	9,9	145

Estos ejemplos demuestran claramente que pueden utilizarse resinas múltiples de acuerdo con la invención.

(Tabla pasa a página siguiente)

## ES 2 340 965 T3

### Ejemplos 7a-7b

Se prepararon dos coladas de 4 mm basadas en 500 g de resina A de acuerdo con las formulaciones descritas a continuación (todas las cantidades se expresan en gramos) y se curaron con Butanox M-50. Las coladas de 4 mm se realizaron entre vidrio de borosilicato endurecido que estaba separado con un cerco de 4 mm de EPDM en forma de U. Las piezas coladas se desprendieron y se sometieron a post-curado durante 24 horas a 60°C y 24 horas a 80°C. Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron de acuerdo con ISO 527-2. La Temperatura de Distorsión Térmica (HDT) se midió de acuerdo con ISO 75-Ae. Los contenidos residuales de estireno se midieron por cromatografía de gases utilizando GC-FID (Cromatografía Gaseosa con un Detector de Ionización de Llama), utilizando butilbenceno como estándar interno, después de extracción de los objetos curados en diclorometano durante 48 horas.

TABLA 6

	7a	7b
Componente A		
Resina A	500	500
Tetra-mercaptopropionato de pentaeritritilo	1,25	0,25
Octanoato in PEG		5
Nuodex Fe (6% Fe)	1,46	1,40
Componente B		
Butanox M50	10	10
HDT (°C)	70	67
Resistencia a la tracción (Mpa)	50	57
Emod (Gpa)	3,6	3,5
Elongación a la rotura (%)	1,5	1,8
Estireno residual (%)	<0,1	<0,1
Dureza Barcol	44	45

Estos experimentos demuestran claramente que pueden obtenerse materiales con propiedades adecuadas para propósitos de construcción con el sistema de curado de acuerdo con la invención.

# ES 2 340 965 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, en donde el primer componente es una composición de resina que comprende una resina poliéster insaturada o resina de éster vinílico, y un compuesto de hierro y un compuesto que contiene tiol, y el segundo componente comprende un compuesto peróxido que tiene la fórmula ROOH, en la cual R es hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido.
- 10 2. La composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el compuesto de hierro es un carboxilato de hierro o un acetoacetato de hierro.
3. Composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, **caracterizada** porque el tiol en el compuesto que contiene tiol es un tiol alifático.
- 15 4. Composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque el tiol alifático es un  $\alpha$ -mercapto-acetato o  $\beta$ -mercapto-propionato, o un derivado o mezcla de los mismos.
- 20 5. Composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizada** porque la funcionalidad tiol del compuesto que contiene tiol es  $\geq 2$ , más preferiblemente  $\geq 3$ .
- 25 6. Composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizada** porque la composición de resina comprende también una base.
7. Composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada** porque la base es una base orgánica con  $pK_a \geq 10$ , o la base es un compuesto de metal alcalino o metal alcalinotérreo.
8. Composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada** porque la base orgánica con  $pK_a \geq 10$  es un compuesto nitrogenado, preferiblemente una amina, y más preferiblemente una amina terciaria.
- 30 9. Composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada** porque la base es un compuesto de metal alcalino o metal alcalinotérreo, preferiblemente un carboxilato de potasio.
- 35 10. Composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6-9, **caracterizada** porque la relación molar entre hierro y la funcionalidad básica de la base es de 10:1 a 1:200.
- 40 11. Composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, **caracterizada** porque el peróxido se selecciona del grupo de peréteres y peretonas, y preferiblemente es peróxido de metiletilcetona.
12. Composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, **caracterizada** porque la composición de resina está esencialmente exenta de cobalto.
- 45 13. Proceso para el curado por radicales de una composición de resina, **caracterizado** porque el curado se realiza partiendo de una composición de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
- 50 14. Objetos curados o piezas de estructuras obtenidos a partir de una composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
- 55 15. Objetos curados o piezas de estructuras obtenidos a partir de una composición de dos componentes obtenida por un proceso de acuerdo con la reivindicación 13.
- 60
- 65