



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 268 818**

(51) Int. Cl.:
C08L 67/06 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **99117993 .8**
(86) Fecha de presentación : **17.09.1999**
(87) Número de publicación de la solicitud: **0987299**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2000**

(54) Título: **Composiciones que contengan formadores de radicales libres y estabilizadores utilización y procedimiento de preparación de estas composiciones.**

(30) Prioridad: **18.09.1998 DE 198 42 796**

(73) Titular/es: **Elf Atochem Deutschland GmbH**
Tersteegenstrasse 28
40474 Düsseldorf, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

(72) Inventor/es: **Groepper, Jürgen**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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 que contengan formadores de radicales libres y estabilizadores utilización y procedimiento de preparación de estas composiciones.

La presente invención se refiere a composiciones en forma de una solución que contengan como disolventes formadores de radicales y estabilizadores, al almacenamiento de formadores de radicales, al empleo de tales composiciones que contengan formadores de radicales y estabilizadores para el endurecimiento de resinas de poliéster insaturadas y para reacciones de polimerización y copolimerización, así como a un procedimiento para la preparación de una composición en forma de solución que contenga peróxido de cetona.

Los formadores de radicales son compuestos químicos que se descomponen en radicales, por ejemplo, por la acción del calor, de la luz o de catalizadores, mediante disociación homolítica de enlaces, y con ello pueden poner en marcha, por ejemplo, polimerizaciones radicales. Se conoce desde hace tiempo que los formadores de radicales también pueden provocar el endurecimiento de las resinas de poliéster insaturadas. Las resinas de poliéster insaturadas son materiales líquidos o sólidos que se componen de una mezcla de poliésteres insaturados de cadena larga y de monómeros insaturados (véase Ullmans *Encyklopädie der technischen CEIME*, 4ª edición, tomo 19, páginas 79 a 80). Como formadores de radicales para el endurecimiento de esta clase de resinas de poliéster insaturadas se utilizan los más diversos compuestos de peróxido, azonitrilos y azoalcanos.

Por la patente DE-PS 967 265 se conoce, por ejemplo, una solución de poliéster insaturado y acetato de vinilo como monómero reactivo, que se endurece por peróxido de benzoilo.

La patente WO 98 33770 describe una composición de peróxido que contiene una combinación de dos estabilizadores, cuyos puntos de ebullición están separados como mínimo 20°C.

En *Chemical Abstracts*, tomo 104, nº 2, 13 enero 1986, XP002126567 se describen microcápsulas de peróxido de bisbenzoilo y una resina de poliéster.

La patente DE 35 37 548 A1 describe entre otras una composición de una resina de poliéster insaturada y estireno, que se añade como formador de radicales a una mezcla de diversos azoalcanos.

Por la patente JP 50-159583 (17 junio 1974) se conoce el endurecimiento de una resina de poliéster insaturada exenta de monómero mediante peróxido de dicumilo, es decir, un peróxido con una temperatura de período de semidesintegración de 10 horas superior a +74°C.

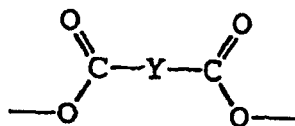
Por la patente US 5.350.797 se conocen adhesivos de reacción endurecibles por calor, que entre otras cosas contienen además de un poliéster insaturado, eventualmente exento de estireno, formadores de radicales que, sin embargo, presentan unas temperaturas de período de semidesintegración de 10 horas superiores a 87°C.

Como formadores de radicales para el endurecimiento de resinas de poliéster insaturadas se emplean, por ejemplo, peróxidos de cetona, en particular peróxido de metiletilcetona, peróxido de metilisobutylcetona, peróxido de ciclohexanona y peróxido de acetilacetona, a la temperatura ambiente (10 a 40°C) o a temperatura superior (hasta 120°C), eventualmente en combinación con lo que se denominan aceleradores, como por ejemplo octoato de cobalto, octoato de hierro u octoato de cobre. Es sabido que los formadores de radicales en general y, en particular, los peróxidos de cetona en forma pura son sensibles a los impactos y explosivos. Por este motivo, especialmente los peróxidos de cetona salen al mercado con estabilizadores, por ejemplo ésteres del ácido ftálico, ésteres del ácido fosfórico, glicoles y otros disolventes de alto punto de ebullición. A pesar de ir diluidas, estas soluciones comerciales de formadores de radicales se clasifican como mercancía peligrosa para el transporte, almacenamiento y transformación. Comoquiera que cuando se utilizan estas soluciones de formadores de radicales, por ejemplo, para el endurecimiento de resinas de poliéster insaturadas, se siguen unos procedimientos de trabajo sencillos y artesanales, se emplean con frecuencia operarios no adiestrados, lo que en el pasado ha dado lugar una y otra vez a accidentes, a veces graves, tales como explosiones con muertos y heridos graves, lesiones oculares, corrosión de la piel e incendios, debido a una manipulación indebida durante la transformación, transporte o almacenamiento.

Sería deseable reducir la concentración de los formadores de radicales en las soluciones que los contienen por la vía de su dilución de tal manera que para el transporte y almacenamiento ya no se tuvieran que clasificar como mercancías peligrosas, de acuerdo con el reglamento para el transporte motorizado, lo que sería el caso con un contenido de oxígeno activo inferior al 1% en los peróxidos, especialmente los peróxidos de cetona como formadores de radicales. Esta clase de formadores de radicales diluidos no darían lugar a ningún riesgo o sólo a un riesgo reducido, en caso de manejo indebido. Sin embargo, los estabilizadores conocidos no se pueden emplear para la preparación de estas soluciones de formadores de radicales muy diluidas, ya que debido a la baja concentración de formadores de radicales se tendrían que añadir cantidades relativamente grandes, por ejemplo, del 5 al 20% en peso (referido a la composición total de resina de poliéster insaturada y solución de formador de radicales), a la resina de poliéster insaturada que se trata de endurecer. De ahí resultaría una proporción relativamente alta de estabilizador en la resina de poliéster endurecida y, por lo tanto, unas resinas de poliéster endurecidas inservibles, que debido a la alta proporción de estabilizador ya no pueden alcanzar las propiedades mecánicas, físicas y químicas especificadas por los fabricantes de la resina.

La presente invención se plantea por lo tanto el objetivo de facilitar unos formadores de radicales en un disolvente que permita, por una parte, almacenar, eventualmente, y utilizar los formadores de radicales en concentraciones superiores (por ejemplo, el 6 o el 9% de oxígeno activo en los peróxidos) y, por otra parte, diluirlos considerablemente (por ejemplo, hasta un contenido de oxígeno activo inferior al 1% en los peróxidos, en particular peróxidos de cetona), y eventualmente transportarlos diluidos de esta manera sin que estos formadores de radicales muy diluidos pierdan por ello su aptitud para endurecer resinas de poliéster insaturadas.

Este objetivo se resuelve mediante la preparación de una composición en forma de solución, que contenga por lo menos un formador de radicales y por lo menos un compuesto como disolvente, con la estructura parcial I



I

donde Y es $-\text{HC}=\text{CH}-$, $-\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ o $-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-$, preferentemente $-\text{HC}=\text{CH}-$, y que está caracterizada porque el formador de radicales tiene, o bien una temperatura de período de semidesintegración de 10 horas (10-h-HT) inferior a $+74^\circ\text{C}$, o es un peróxido de cetona y porque la composición no contiene ninguno de los compuestos de vinilo o compuestos de vinilo α -sustituídos con la fórmula general II



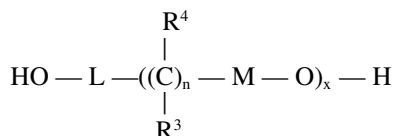
donde R^1 y R^2 son, independientes entre sí, hidrógeno o un resto orgánico cualquiera, que en presencia del o de los formadores de radicales contenidos en la composición reaccionan a una temperatura de hasta unos 70°C y una presión de aprox. 1013 mbar, con el o los compuestos contenidos en la composición con la estructura parcial I formando una resina de poliéster endurecida o un copolimerizado, donde como compuestos con la estructura parcial I se exceptúan los ésteres dialquílicos monómeros del ácido maléico o fumárico con 1 a 20 átomos C en el resto de alquilo y éter de polialquilenos con 1 ó 2 grupos terminales de ácido maléico y/o ácido fumárico y un peso molecular de 6500 a 25000, donde el(los) grupo(s) de ácido carbónico terminal(es) puede(n) estar eventualmente esterificados con C_{1-8} -alquilo.

(Por la patente DE 32 13 946 A1 se conoce una masa moldeable de poliéster endurecible, que contiene entre otras un componente de polimerizado mixto de polialquilenéter. De la preparación de este componente se conoce entre otras una composición a base de éster dialquílico monómero del ácido maléico o fumárico, con 1 a 20 átomos C en el residuo de alquilo y formadores de radicales, donde esta composición se transforma inmediatamente después de su preparación con polialquilenéteres con 1 o 2 grupos terminales etilénicos insaturados para la formación del componente de polimerizado mixto de polialquilenéter. Para la síntesis de este componente se describe también en la patente DE 32 13 946 A1 una composición a base de formadores de radicales y un polialquilenéter con 1 o 2 grupos terminales de ácido maléico y/o ácido fumárico, y un peso molecular de 6500 a 25000, donde el o los grupos de ácido carbónico terminal(es) eventualmente puede(n) estar esterificados con C_{1-8} -alquilo. Ambas composiciones no son adecuadas para el almacenamiento o transporte de los formadores de radicales sino exclusivamente para la preparación de componente de polimerizado mixto).

Sorprendentemente se ha encontrado que los compuestos antes descritos con la estructura parcial I, que están exentos de los monómeros usuales contenidos en las resinas de poliéster insaturadas, tal como por ejemplo estireno, son adecuados para el almacenamiento, la dilución y/o el transporte de formadores de radicales, a pesar de su carácter insaturado. Una ventaja de la composición objeto de la invención es que los formadores de radicales, por una parte, se pueden almacenar en concentraciones elevadas (por ejemplo, con contenidos de oxígeno activo de hasta un 9% para peróxidos de cetona y otros peróxidos). Por otra parte, los formadores de radicales en los compuestos exentos de monómeros con la estructura parcial I, sin embargo, se pueden diluir también hasta contenidos de oxígeno activo inferiores al 1%, sin que llegue a producirse un empeoramiento de las propiedades de la resina, como el observado en los estabilizadores usuales. Por lo tanto, los formadores de radicales se pueden transportar sin peligro en soluciones muy diluidas en el disolvente con la estructura parcial I y pueden ser utilizados por el consumidor final, obteniéndose finalmente resinas de poliéster endurecidas que presentan características mecánicas, físicas y químicas casi idénticas, en comparación con una resina de poliéster que haya sido endurecida con un peróxido de cetona comercial.

En el caso del compuesto con la estructura parcial I se trata preferentemente de un oligoéster o poliéster insaturado líquido a 25°C y 1013 mbar, que se puede preparar por condensación del ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico y/o ácido citracónico, preferentemente ácido maléico y/o ácido fumárico, con uno o varios dioles de la fórmula III

ES 2 268 818 T3



III,

5

10

15

donde n representa de 1 a 10, preferentemente 2 ó 3, x representa de 1 a 100, preferentemente 1 a 10 y en particular 1 a 3, R³ y R⁴ son, independientes entre sí, H o alquilo con 1 a 10 átomos C, preferentemente 1 ó 2 átomos C, donde especialmente para el caso de que n sea mayor que 1, R³ y/o R⁴ pueden ser, siempre independientes entre sí, hidrógeno o alquilo con 1 a 10 átomos C, y L y M pueden ser independientes entre sí un enlace (es decir, en ese caso faltan L y/o M, de modo que por ejemplo el grupo HO- está unido directamente al grupo (CR³R⁴)_n), o arilos (preferentemente con 6 ó 12 átomos C), preferentemente fenilos, en particular 1,4-fenilos, o bien por condensación del ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico y/o ácido citracónico así como uno o varios ácidos alquil-, aril-, y arilalquildicarbónicos, y uno o varios dioles de la fórmula III. Si n es mayor que 1, entonces, por ejemplo, uno de los restos R³ y R⁴ puede ser H y el otro por ejemplo CH₃ en un grupo CH e hidrógeno en el siguiente, por ejemplo: -(CHCH₃-CH₂-O)_x-.

20

En el caso de los dioles comerciales usuales de la fórmula III se trata por ejemplo de etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, dietilenglicol, dipropilenglicol, diisopropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol (y sus polímeros) y bisfenol A.

25

En el caso de los ácidos alquil, aril y arilalquildicarbónicos (que pueden obtenerse comercialmente o prepararse utilizando procedimientos estándar), se trata de compuestos de la fórmula HO₂C-X-CO₂H, donde X puede ser alquileo o alqueno con respectivamente 1 a 20 átomos C, preferentemente 1 a 12 átomos C, arileno, arilalquileo, arilendialquileo, con respectivamente 6 a 24 átomos C, preferentemente 6 ó 12 átomos C, y eventualmente heteroátomos, seleccionados de entre O, N y S, en la parte de arileno y de 1 a 6 átomos C, preferentemente 1 a 3 átomos C, en la parte de alquileo, donde cada uno de los restos citados puede estar sustituido una o varias veces por alquilo con 1 a 6 átomos C, alcoxi con 1 a 6 átomos C, halógeno, ciano, nitro, amino, mono o di-C₁₋₆-alquilamino. Como ejemplos pueden citarse el ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido acelaínico, ácido sebacínico, ácido pftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

30

Generalmente, la proporción de ácidos maléico, fumárico, itacónico, citracónico y/u otros ácidos con respecto a los dioles de la fórmula III, en los oligoésteres o poliésteres insaturados, es de aproximadamente 1 : 1 a 2 : 1. Por lo tanto se puede emplear un oligoéster obtenido por condensación de 2 moléculas de ácido maléico o ácido fumárico con una molécula de etilenglicol. El peso molecular de los oligoésteres o poliésteres insaturados se encuentra preferentemente entre 100 y 2000, en particular entre 200 y 2000. En el caso del compuesto con la estructura parcial I se trata especialmente de poliésteres, que también tienen aplicación como componente de la resina de poliéster insaturada. Los compuestos con la estructura parcial I pueden obtenerse generalmente en el comercio o se pueden preparar utilizando procedimientos de condensación conocidos (véase por ejemplo P.H. Selden "Glasfaserverstärkte Kunststoffe 1967" (Plásticos reforzados con fibra de vidrio 1967), páginas 18 a 25).

40

En el caso de los formadores de radicales contenidos en la composición objeto de la invención y utilizados para las aplicaciones objeto de la invención, se trata de los formadores de radicales conocidos, por ejemplo peróxidos de cetona, en particular peróxidos de metiletilcetona, peróxidos de metilisobutilcetona, peróxidos de ciclohexanona, peróxidos de acetilacetona o 3-metil-3-hidroxi-5-oxo-1,2-dioxociclopentanos, peroxiésteres (con 10-h-HT inferior a +74°C) (por ejemplo, t-butil-peroxi-2-etilhexanoato) (10-h-HT = +73°C), t-butil-peroxi-3,5,5-trimetilciclohexano, éster n-butilico del ácido 4,4-bis(t-butilperoxi)-valeriánico, éster etílico del ácido 3,3-bis(t-butilperoxi)-butírico), dialquilperóxidos (con 10-h-HT de +74°C o superiores a +74°C), preferentemente simétricos (por ejemplo, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano), alquilhidroperóxidos (con 10-h-HT de +74°C o superiores a +74°C), diacilperóxidos (con 10-h-HT de +74°C o inferior a +74°C), (por ejemplo peróxido de bis-benzoilo) (10-h-HT = +73°C), peroxicetales (con 10-h-HT de +74°C o superior a +74°C), azonitrilos (con 10-h-HT de menos de +74°C) (por ejemplo, 1,1'-azo-bis(1-metilciclohexano), 2,2'-azobisisobutironitrilo) (10-h-HT = +64°C) o azoalcanos (con 10-h-HT de +74°C o superior a +74°C). Se prefieren peróxidos de cetona y formadores de radicales con 10-h-HT inferior a +74°C. Se prefieren especialmente los peróxidos de cetona.

55

Todos los formadores de radicales pueden estar eventualmente sustituidos, por ejemplo, por arilo. Por este motivo, los hidroperóxidos de dialquilo y alquilo comprenden también, por ejemplo, los hidroperóxidos de diaralquilo y aralquilo. Cuando estos formadores de radicales no puedan obtenerse comercialmente, se pueden preparar siguiendo procesos de fabricación conocidos (véase por ejemplo Swern, "Organic Peroxides" (Peróxidos orgánicos), tomo 1, 1969, Wiley Interscience, especialmente páginas 13 a 18 y página 50; W. Weigert, "Wasserstoffperoxid und seine Derivate" (Peróxido de hidrógeno y sus derivados) 1978, en particular la página 39 y la página 49).

60

Lo esencial es que la composición conforme a la invención no contenga ninguno de los compuestos de vinilo o compuestos de vinilo α sustituidos de la fórmula general II CH₂ = CR¹R², donde R¹ y R² son, de forma independiente entre sí, hidrógeno o cualquier residuo orgánico, y que en presencia del o de los formadores de radicales contenidos en la composición reaccionen a una temperatura de hasta aprox. 70°C y una presión de aprox. 1013 mbar con el o los compuestos de la estructura parcial I contenidos en la composición, para formar una resina de poliéster endurecida o un copolimerizado. Es decir aquellos monómeros que generalmente están presentes en las resinas de poliéster insaturadas no pueden estar presentes en las composiciones conformes a la invención ya que en

65

caso contrario no se obtiene la estabilidad de almacenamiento deseada. Los monómeros típicos que están presentes en las resinas de poliéster insaturadas convencionales, pero que no pueden estar presentes en las composiciones conformes a la invención, son el estireno, divinilbenzol, acetato de vinilo, dialilftalato, viniltoluol, el ácido acrílico y metacrílico y el éster del ácido acrílico y metacrílico, por ejemplo metilmetacrilato y metilacrilato. Por lo tanto, en los compuestos de la fórmula II, R^1 es por ejemplo H o metilo, mientras que R^2 es un resto eventualmente sustituido de arilo (por ejemplo, fenilo), acetato, ácido carbónico o éster del ácido carbónico. De forma más general, R^1 puede ser $n\text{-C}_{1-10}$ -alquilo (o también alquilo en general) o arilo, y R^2 puede ser hidrógeno o un resto orgánico cualquiera. R^1 y/o R^2 también pueden ser un resto que contenga nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo o azufre, o un resto de halógeno. Obviamente todos aquellos compuestos que si bien encajan de forma totalmente general en la definición de la composición de la fórmula II, pero que a la presión normal de una temperatura de hasta 70°C no reaccionan de forma apreciable con el compuesto I (y el formador de radicales existente), mediante reticulación, deben estar presentes en los compuestos conformes a la invención, ya que entonces también se obtiene al menos en medida suficiente su estabilidad para el almacenamiento.

Además de esto, la composición objeto de la invención puede contener otros estabilizantes, en particular 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol y 4-nonilfenol, preferentemente en una concentración del 0,01 al 10% en peso, preferentemente 0,01 al 1% en peso (referido a la composición total), y eventualmente otros aditivos usuales.

Se prefiere que cuando el o los formadores de radicales en el compuesto conforme a la invención son uno o varios peróxidos de cetona, el contenido de oxígeno activo del compuesto represente del 0,5 al 9%, en particular del 0,5 al 1%. Si el compuesto objeto de la invención contiene como formadores de radicales otros compuestos de peróxido, entonces se prefiere igualmente que el contenido de oxígeno activo de la composición represente del 0,5 al 9%, en particular del 0,5 al 1%. Si el compuesto objeto de la invención contiene azoalcanos o azonitrilos como formadores de radicales, entonces su concentración preferida en el compuesto representa del 5 al 70% en peso (referido al compuesto total).

Han resultado adecuados para ser empleados como disolventes para el almacenamiento y/o el transporte de uno o varios de los formadores de radicales citados, además de los compuestos ya citados con la estructura parcial I, que pueden estar contenidos en el compuesto objeto de la invención, también los dialquilésteres comerciales del ácido maléico y/o del ácido fumárico, con alquilo C_{1-20} ramificado o sin ramificar, en particular dietilmaleinato, di-n-butilmaleinato, diisobutilmaleinato, di-t-butilmaleinato, di-2-etilhexilmaleinato, diisodecilmaleinato, dietilfumarato, di-n-butilfumarato, diisobutilfumarato, di-t-butilfumarato, di-2-etilhexilfumarato y diisodecilmaleinato. Se prefiere el di-n-butilmaleinato. Si bien los compuestos a base de estos ésteres del ácido maléico o ésteres del ácido fumárico y formadores de radicales antes citados son conocidos por la patente DE 32 13 946 A1 (véase arriba), sin embargo aquí es donde por primera vez se describe su utilización así como la de los restantes polialquilenéteres conocidos por la patente DE 32 13 946 A1 con grupo(s) terminal(es) de ácido maléico y/o fumárico, para el almacenamiento o transporte de formadores de radicales.

El empleo de los compuestos con la estructura parcial I (incluidos los ésteres dialquílicos del ácido fumárico y maléico) permite diluir los formadores de radicales hasta un contenido de oxígeno activo inferior al 1%, o en el caso de los azocompuestos, a una concentración inferior al 5% en peso (referido a la composición total), donde a pesar del carácter insaturado condicionado por la estructura parcial I se puede conseguir sorprendentemente una buena estabilidad de almacenamiento durante meses a la temperatura ambiente. Tampoco el almacenamiento a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, por ejemplo a 50°C, durante un período de tiempo prolongado, no da lugar a una descomposición significativa del formador de radicales en el disolvente. Por ejemplo, si se disuelve un peróxido de cetona en uno de los disolventes citados y se almacena a 50°C, entonces durante varios días y semanas no se produce ningún aumento de la temperatura de la solución, lo que sería un indicio de la descomposición exotérmica del peróxido de cetona. También la disminución del contenido de peróxido, determinado por medio del contenido de oxígeno activo, a la temperatura ambiente y a 50°C se corresponde aproximadamente con la de las soluciones del correspondiente peróxido de cetona en los estabilizadores usuales. Además de esto cabe la posibilidad de añadir estabilizadores usuales a la solución diluida de los formadores de radicales, frenando adicionalmente la escasa descomposición de los formadores de radicales en los disolventes empleados. Se han hallado también resultados correspondientes para otros formadores de radicales, como el éster de peróxido, peroxicetales, dialquilperóxidos, alquilhidroperóxidos, azonitrilos, azoalcanos y diacilperóxidos.

Ha resultado especialmente útil el empleo de una composición en forma de solución, que contenga por lo menos un formador de radicales con una 10-h-HT inferior a +74°C y/o un peróxido de cetona, por lo menos un compuesto con la estructura parcial I, tal como se ha definido anteriormente (incluidos los ésteres dialquílicos del ácido fumárico y del ácido maléico) y que no contengan ningún compuesto monómero de la fórmula II antes definida, para el endurecimiento de las resinas de poliéster insaturadas, con lo cual se obtienen resinas de poliéster endurecidas que difieren sólo muy escasamente de las propiedades mecánicas, físicas y químicas o son idénticas a éstas, que había sido endurecida añadiendo una solución de formador de radicales comercial. Esto puede deberse a que el oligoéster o poliéster de la estructura parcial I (incluido el éster dialquílico del ácido fumárico y del ácido maléico), empleado como disolvente, se incorpora en la red de la resina de poliéster formada por el endurecimiento. Como consecuencia de esto, la resina de poliéster endurecida no contiene estabilizadores no combinados, lo cual resulta especialmente ventajoso cuando se emplean las resinas para piezas moldeadas que vayan a estar en contacto con productos alimenticios y agua potable, ya que no puede llegar a producirse ninguna migración de los estabilizadores. Además de esto se prefiere que el poliéster contenido en la resina de poliéster insaturada y el oligoéster o poliéster empleado como disolvente del formador de

radicales (incluidos los dialquilésteres del ácido fumárico y maléico) presenten unidades estructurales iguales, por ejemplo, que el poliéster de la resina de poliéster insaturada y el poliéster del disolvente del formador de radicales hayan sido formados por condensación del ácido maléico con etilenglicol.

5 El endurecimiento de la resina de poliéster insaturada, que consiste en una solución de uno o varios poliésteres insaturados en uno o varios monómeros, puede efectuarse, por ejemplo, de acuerdo con un procedimiento conocido como endurecimiento en frío. En este caso el endurecimiento se efectúa añadiendo a la resina de poliéster insaturada, a temperatura ambiente, la solución, separada en el tiempo, de uno o varios peróxidos de cetona (con un contenido de oxígeno activo del 0,5 al 9%) en el disolvente adecuado, y eventualmente un acelerador, eventualmente también en
10 forma de solución. Como aceleradores se pueden utilizar los aceleradores metálicos comerciales usuales, por ejemplo octoato de vanadio, octoato de cobalto, naftenato de cobalto, octoato de hierro, octoato de cobre, en particular los compuestos de cobalto, bien de forma aislada o como mezcla. El endurecimiento tiene lugar sin aportación exterior de calor y se denomina endurecimiento en frío, a pesar de que durante el endurecimiento la temperatura puede aumentar hasta más de 100°C. La adición de la solución de peróxido y del acelerador se efectúa bien de forma manual o median-
15 te un aparato dosificador. Cuanto mayor sea la concentración de los dos componentes, es decir cuanto menor sea su volumen, tanto más difícil resulta efectuar una dosificación exacta, especialmente si se utiliza un aparato dosificador. El empleo conforme a la invención de un compuesto que tenga la estructura parcial I antes definida (incluidos los ésteres dialquílicos del ácido fumárico y maléico) como disolvente del peróxido de cetona permite diluir el peróxido de cetona hasta un contenido de oxígeno activo inferior al 1%. El alto grado de dilución del peróxido de cetona en el
20 disolvente permite ahora añadir a la resina de poliéster que se trata de endurecer unos volúmenes mayores de solución de peróxido de cetona. Esto significa en cambio que se facilita la dosificación exacta del peróxido. Así, para un contenido de oxígeno activo inferior al 1%, se pueden añadir a la resina de poliéster que se trata de endurecer soluciones de peróxido de cetona en una combinación con la estructura parcial I tal como se ha definido anteriormente (inclui-
25 dos los ésteres dialquílicos del ácido fumárico y maléico), en cantidades de aproximadamente el 5 al 20% en peso (referido a la composición total). Si para el endurecimiento se añadiesen a la resina de poliéster insaturada cantidades comparables de soluciones convencionales de peróxido de cetona en los estabilizadores usuales, se obtendrían resinas de poliéster endurecidas, no utilizables para su ulterior transformación, con unas propiedades mecánicas, físicas y químicas, malas. La posibilidad de emplear el peróxido de cetona (u otros formadores de radicales) con una dilución alta para el endurecimiento de resinas de poliéster insaturadas da lugar, además, a que la homogeneización en mezcladoras
30 estáticas y dinámicas, con una proporción de resina de poliéster insaturada, respecto al peróxido, de aproximadamente 80 : 20, se pueda efectuar de manera considerablemente mejor y más exacta que en el caso de una proporción de 99 : 1, tal como sucede en las soluciones de peróxido de cetona (o formadores de radicales) de alta concentración que hasta ahora eran usuales.

35 Para el endurecimiento en frío a una temperatura inicial de aproximadamente 10° a 40°C son adecuados, por ejemplo, los peróxidos de cetona, por ejemplo peróxidos de metiletilcetona, peróxidos de metilisobutylcetona, peróxido de clicohexanona, peróxido de acetilacetona o 3-metil-3-hidroxi-5-oxo-1,2-dioxibiclopentano, así como peróxido de dibenzoilo, en combinación con aminoaceleradores (por ejemplo N,N-dimetilanilina).

40 Los aceleradores metálicos empleados para el endurecimiento en frío se pueden disolver en los mismos disolventes que los peróxidos de cetona empleados para el endurecimiento, o en otros disolventes adecuados, tales como por ejemplo xilol, estireno, diisobutylftalato; se prefiere este último, ya que el volumen de la solución de acelerador es considerablemente menor que el volumen de la solución de formador de radicales, por lo que el disolvente de la solución de acelerador no tiene ninguna influencia negativa para las propiedades de la resina de poliéster endurecida.

45 Como alternativa al procedimiento de endurecimiento en frío, las resinas de poliéster insaturadas también se pueden endurecer de acuerdo con un procedimiento denominado endurecimiento en caliente. Para ello se emplean principalmente ésteres de peróxido, peróxidos diacílicos y azonitrilos, pudiendo emplearse los peróxidos con contenidos de oxígeno activo del 0,5 al 9%. En este caso es preciso calentar la mezcla de resina de poliéster insaturada y solución de
50 formador de radicales para fines de endurecimiento mediante una aportación de calor exterior (temperatura inicial, por ejemplo, de 80 a 100°C). Cuando se utilizan ésteres de peróxido como formadores de radicales para el endurecimiento de resinas de poliéster insaturadas se pueden emplear también los aceleradores metálicos antes descritos, en particular los aceleradores de cobalto, con el fin de acortar el tiempo de endurecimiento.

55 Las resinas de poliéster insaturadas que se endurecen con formadores de radicales son por ejemplo: soluciones de condensados de ácidos dicarbónicos y dioles en monómeros insaturados polimerizables (por ejemplo, estireno, (metil)metacrilato, metilacrilato, viniltoluol, vinilacetato, dialilftalato). Estos condensados se preparan mediante la combinación de

- 60 a) Ácido maléico y/o ácido fumárico, con uno o varios diol(es) (por ejemplo etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, butano-1,3-diol, hexano-1,6-diol, 2,2-dimetil-propano-1,3-diol, bisfenol A),
- b) Ácido maléico y/o ácido fumárico, con uno o varios ácido(s) dicarbónicos saturados (por ejemplo ácido succínico, ácido glutámico, ácido adipínico, ácido acelaínico, ácido sebacínico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico), con uno o varios diol(es) (por ejemplo etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, butano-1,3-
65 diol, hexano-1,6-diol, 2,2-dimetil-propano-1,3-diol, bisfenol A),

- c) Uno o varios ácidos dicarbónicos saturados y ácido metacrílico con dioles saturados, de tal manera que el ácido metacrílico se encuentre únicamente al comienzo y al final de la cadena de poliéster. (De forma análoga también puede haber ciclopentadieno al comienzo y al final de la cadena de poliéster).

Además de los peróxidos de cetona ya mencionados, tienen aplicación como formadores de radicales los peroxiésteres, por ejemplo t-butilperoxi-2-etilhexanoato, t-butil-peroxi-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4-bis(t-butil-peroxi)-éster n butílico del ácido valerianico, 3,3-bis(t-butil-peroxi)-éster etílico del ácido butílico y t-butil-peroxibenzoato, los peroxicetales, por ejemplo bis(t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano y bis(t-butilperoxi)-ciclohexano, los dialquilperóxidos, dialquilperóxidos, por ejemplo 2,4-bis(t-butilperoxi)-2,4-dimetilhexano y 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, los hidroperóxidos alquilos, por ejemplo, t-butilhidroperóxido, 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoxihexano, t-amilhidroperóxido y p-mentanhidroperóxido, los aralquilhidroperóxidos, por ejemplo cumilhidroperóxidos y 1,3-diisopropilbenzolmono y -dihidroperóxidos, los azonitrilos, por ejemplo 1,1'-azo-bis(1-metilciclohexano) y azoisobutironitrilo (AISN), los azoalcanos y diacilperóxidos, por ejemplo dibenzoilperóxido, dilauroilperóxido, diacetilperóxido y diisononanoilperóxido.

Como iniciadores para las polimerizaciones, copolimerizaciones y polimerizaciones por injerto así como para la reticulación de polímeros y/o copolímeros y otros monómeros cualesquiera, se pueden emplear soluciones de formadores de radicales con una 10-h-HT inferior a +74°C y/o un peróxido de cetona en una o varias combinaciones con la estructura parcial I, tal como se ha descrito anteriormente (incluidos los ésteres dialquílicos del ácido fumárico y maléico).

Las soluciones de formadores de radicales en compuestos con la estructura parcial I, tal como se ha definido anteriormente (incluidos los ésteres dialquílicos del ácido fumárico y del ácido maléico), se pueden preparar de forma convencional, por ejemplo disolviendo el formador de radicales previamente preparado así como otros componentes eventualmente existentes, tal como por ejemplo estabilizadores, en el disolvente correspondiente.

(Los compuestos con la estructura parcial I (incluidos los ésteres dialquílicos del ácido fumárico y del ácido maléico) se denominan aquí con frecuencia como disolventes, ya que los compuestos preferidos son líquidos en condiciones normales).

En el caso de los peróxidos de cetona, éstos se pueden preparar también *in situ* en combinación con la estructura parcial I (incluidos los ésteres dialquílicos del ácido fumárico y maléico), disolviendo la cetona correspondiente en el compuesto con la estructura parcial I (incluidos los ésteres dialquílicos del ácido fumárico y maléico), y pasando a continuación el peróxido de cetona deseado a esta solución. Esto se puede efectuar, por ejemplo, añadiendo una solución ácida de peróxido de hidrógeno a la solución de una cetona en un compuesto con la estructura parcial I (incluidos los ésteres dialquílicos del ácido fumárico y maléico), neutralizando a continuación, separando la fase acuosa, secando la fase orgánica y eventualmente continuar diluyendo la solución de peróxido de cetona. Si las soluciones de peróxido de cetona preparadas de esta manera se utilizan para el endurecimiento de resinas de poliéster insaturadas, se producen menores cantidades de TOCs (TOC = cantidad total de compuestos de hidrocarburo orgánico extraíbles o volátiles) migrantes y que se evaporan, en la resina de poliéster endurecida, lo que da lugar a menores cargas para el medio ambiente debidas a esta clase de compuestos, cuando se utilizan las resinas de poliéster endurecidas en el sector de los productos alimenticios y del agua potable, así como en objetos de uso doméstico y en automóviles.

Al preparar las soluciones de formadores de radicales en combinaciones con la estructura parcial I, tal como se ha definido anteriormente (incluidos los ésteres dialquílicos del ácido fumárico y maléico), así como durante su manipulación, utilización y dilución se deberán observar las medidas de precaución usuales para el manejo de formadores de radicales, tal como se describen, por ejemplo, para el manejo de peróxidos orgánicos en la publicación interna "Safe Handling of Organic Peroxides" (Manejo seguro de peróxidos orgánicos) de la firma Elf Atochem. Especialmente hay que vigilar que se excluyen en lo posible las impurezas de los productos químicos, materiales y aparatos utilizados.

La presente invención se explica a continuación mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplos

Procedimientos de ensayo

Los contenidos de oxígeno activo se determinaron por yodometría mediante titrado con una solución de tiosulfato sódico. 10-h-HT, es decir la temperatura a la cual se descompone en un plazo de 10 horas un 50% del peróxido, también se puede determinar por yodometría mediante titrado con una solución de tiosulfato sódico.

La dureza Barcol se midió con el impresor Barcol.

Las viscosidades se determinaron con un viscosímetro de rotación Haake.

ES 2 268 818 T3

Compuestos empleados

MEKP I: Peróxido de metiletilcetona Luperox GZ-S de la firma Elf Atochem, con un contenido de oxígeno activo de aproximadamente 9,2% y aproximadamente 0,7 partes de peróxido de hidrógeno, aproximadamente 6,6 partes de peróxidos de metiletilcetona monómeros, aproximadamente 1,8 partes de peróxidos de metiletilcetona dímeros y aproximadamente 0,06 partes de peróxidos de metiletilcetona trímeros.

MEKP II: Peróxido de metiletilcetona Luperox SP55 de la firma Elf Atochem, con un contenido de oxígeno activo de aproximadamente 9,8% y aproximadamente 1,1 partes de peróxido de hidrógeno, aproximadamente 6,9 partes de peróxidos de metiletilcetona monómeros, aproximadamente 1,8 partes de peróxidos de metiletilcetona dímeros y aproximadamente 0,05 partes de peróxidos de metiletilcetona trímeros.

Poliéster I: Poliéster insaturado exento de disolventes POLIPLAST UP 079 de la firma Carlo Ricco' & Fratelli S.p.A. con una viscosidad de 350 a 400 mPas, un peso molecular de 1110, una intensidad a 20°C de 1,085 a 1,095 kg/litro y un índice de acidez < 25 mg KOH/g.

Poliéster II: Resina de poliéster insaturada exenta de monómeros, de viscosidad media, a base de anhídrido de ácido maléico y glicolen con la denominación comercial Sconaran® UP-MH0 S2 de BSL (Buna Sow Leuna, Merseburg, RFA), con una viscosidad de 150 a 300 mPas (según DIN 53015), un peso molecular medio de aproximadamente 800, un índice de acidez < 15 mg KOH/g (según DIN 53402), un índice de color < 150 (según DIN 53409) y un índice de refracción a 20°C de 1,453 a 1,458 (según DIN 51423).

Resina de poliéster insaturada Palatal P6: esta resina de poliéster de alto grado de reacción es un poliéster insaturado a base de ácido isoftálico en estireno y puede obtenerse de la firma BASF, bajo el nombre comercial Palatal P6. Viscosidad: 1000 mPas (según DIN 53019, proporción en masa de estireno 34% (según DIN 16945, 4.14).

Resina de poliéster insaturada Palatal P4: esta resina de poliéster de reactividad media es un poliéster insaturado a base de ácido orto-ftálico en estireno, y puede obtenerse de la firma BASF, bajo el nombre comercial Palatal P4.

Viscosidad: 650 mPas (según DIN 53019), proporción en masa de estireno 35% (según DIN 16945, 4.14).

Ejemplo 1

A) Ensayo de estabilidad de los formadores de radicales a 20°C después de 3 meses

Los formadores de radicales se diluyeron en el disolvente respectivo a 1 : 1. El contenido de oxígeno activo se determinó al comienzo y después de 3 meses y se calculó la disminución respecto al contenido inicial en %. Los resultados están reflejados en la tabla 1:

TABLA 1

Peróxido	Estabilizador	Oxígeno activo inicial	Oxígeno activo después de 3 meses	Pérdida en % respecto al contenido inicial
MEKP I en Diib	-	4,64%	4,66%	0%
MEKP II en Diib	-	4,92%	4,93%	0%
AAP en DAA	-	1,83%	1,83%	0%
MEKP I en poliéster I	-	4,64%	4,61%	0,6%
MEKP II en poliéster I	-	4,91%	4,89%	0,2%
AAP en poliéster I	-	1,84%	1,85%	0%
MEKP I en poliéster I	0,25% BHT 0,25% 4-Non	4,49%	4,48%	0,2%
MEKP II en poliéster I	0,25% BHT 0,25% 4-Non	4,83%	4,85%	0%

ES 2 268 818 T3

TABLA 1 (continuación)

Peróxido	Estabilizador	Oxígeno activo inicial	Oxígeno activo después de 3 meses	Pérdida en % respecto al contenido inicial
AAP en poliéster I	0,25% BHT 0,25% 4-Non	1,88%	1,81%	3,7%
MEKP I en poliéster II	-	4,56%	4,57%	0%
MEKP II en poliéster II	-	4,82%	4,83%	0%
AAP en poliéster II	-	1,86%	1,87%	0%

Diib = Diisobutilftalato (estabilizador según el estado de la técnica)

AAP = Peróxido de acetilacetona

DAA = Diacetonol = 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona (estabilizador según el estado de la técnica)

BHT = 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol

4-Non = 4-nonifenol

B) Ensayo de reactividad

Las mezclas de formadores de radicales reflejadas en la tabla 1 se añadieron después de su preparación, o a los 3 meses después de su preparación, a la resina de poliéster insaturada de alto grado de reacción Palatal P6 en condiciones de endurecimiento en frío. Se empleó una solución de formador de radicales al 2% en peso y una solución de acelerador de octoato de cobalto al 1% en diisobutilftalato, a una temperatura inicial de $20^{\circ}\text{C} \pm 1$. Se determinaron los tiempos de gelificación y de endurecimiento así como la temperatura de reacción máxima alcanzada (Peak) y la dureza Barcol para evaluar las propiedades mecánicas de la resina de poliéster endurecida. Los resultados están reflejados en la tabla 2:

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 2

Peróxido	Reactividad inicial			Reactividad después de 3 meses			
	Tiempo de gelificación [Min: Seg]	Tiempo de endurecimiento [Min: Seg]	Peak °C	Tiempo de gelificación [Min: Seg]	Tiempo de endurecimiento [Min: Seg]	Peak °C	Dureza Barcol después de 24 h
MEKP I en Diib	17:45	28:20	153°C	14:36	23:34	157°C	38-40
MEKP II en DMP	9:20	16:26	165°C	7:27	13:53	169°C	37-41
AAP en DAA	12:15	16:17	162°C	10:00	13:35	177°C	39-42
MEKP I en poliéster I	15:50	26:13	156°C	12:32	21:29	165°C	42-45
MEKP II en poliéster I	9:18	16:12	159°C	7:45	14:43	162°C	43-46
AAP en poliéster 1	15:00	18:37	171°C	14:44	18:25	170°C	44-47
MEKP I en poliéster II	19:53	31:31	147°C	16:42	27:30	148°C	42-45
MEKP II en poliéster II	11:18	19:19	158°C	9:16	16:24	161°C	42-45
AAP en poliéster II	14:18	18:29	160°C	13:00	17:00	163°C	43-46

ES 2 268 818 T3

Todos los peróxidos de cetona diluidos presentaron al cabo de 3 meses una reactividad ligeramente aumentada. Al emplear los disolventes utilizados de acuerdo con la invención, la dureza Barcol medida es mayor que con el empleo de estabilizadores convencionales.

5 Ejemplo 2

Ensayo de estabilidad a 50°C durante 5 días

10 Los formadores de radicales indicados en la tabla 3 se diluyeron con diisobutilftalato o poliéster I en la proporción 1 : 1. Se determinó el contenido de oxígeno activo así como la viscosidad de las soluciones después de efectuar la mezcla y al cabo de 5 días, a 50°C. Los resultados están reflejados en la tabla 3:

15

(Tabla pasa a página siguiente)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 3

Peróxido	Contenido inicial de oxígeno activo	Después de 5 días	Pérdida en % respecto al contenido inicial	Viscosidad en mPas	
				Antes	Después
t-butilperoxoato en Diib	3,65%	3,17%	13,15%	22	27
t-butilperoxoato en poliéster I	3,65%	3,15%	13,7%	308	305
t-butilperbenzoato en Diib	4,1%	4,1%	0%	20	20
t-butilperbenzoato en poliéster I	4,1%	4,05%	1,2%	302	303
1,1-di-butil-peroxi-ciclohexano en Diib	3,1%	3,03%	2,26%	23	22
1,1-di-butil-peroxi-ciclohexano en poliéster I	3,1%	3,02%	2,6%	305	303
Pasta de peróxido de benzoilo en Diib	1,65%	1,59%	3,5%	-	-
Pasta de peróxido de benzoilo en poliéster I	1,65%	1,61%	2,4%	-	-

ES 2 268 818 T3

Las mediciones de viscosidad muestran que por los formadores de radicales disueltos no se inició ninguna polimerización de los disolventes empleados.

Ejemplo 3

A) Preparación de peróxidos de metiletilcetona, directamente en el poliéster II

Una solución de 173 g de peróxido de hidrógeno al 70%, 69 g de agua dulce (= agua desionizada preparada con un intercambiador de iones) y 21 g de ácido sulfúrico al 78%, se añadieron a lo largo de 25 a 30 minutos a una solución de 100 g de poliéster II y 176 g de metiletilcetona, a -1 a +1°C, que se encontraban dentro de un vaso de acero, agitando de forma intensa. Se continúa agitando durante 45 minutos a 0°C. La mezcla de reacción se neutralizó con 160 g de una solución de Na₃PO₄ al 30%, y se separó la fase acuosa. La fase orgánica se secó con 25 g de sulfato sódico. Se diluyeron aprox. 440 g de peróxido de metiletilcetona en poliéster II con un contenido de oxígeno activo del 10,8%, con poliéster II rebajándolo hasta los contenidos de oxígeno activo indicados.

B)

Siguiendo el mismo método que el del ejemplo 3 A), se preparó una solución de peróxido de metiletilcetona, empleando como disolvente dibutylmaleinato, y se ajustó a un contenido de oxígeno activo del 9%.

C)

Para comparar se preparó un peróxido de metiletilcetona siguiendo el mismo método que en el ejemplo 3 A), empleando como estabilizador dimetilftalato (= DMP), y se ajustó a un contenido de oxígeno activo del 9%.

Ensayo de estabilidad

Después de la preparación de las mezclas y al cabo de 5 días se determinó el contenido de oxígeno activo a 50°C. Los resultados están recogidos en la tabla 4 y muestran que el MEKP utilizado en el disolvente empleado conforme a la invención presenta una estabilidad comparable a la de los estabilizadores del estado de la técnica.

TABLA 4

	Contenido inicial de oxígeno activo	Después de 5 días	Pérdida en % respecto al contenido inicial
MEKP en DMP	9%	8,79%	2,27%
MEKP en dibutil-maleinato	9%	8,7%	3,3%
MEKP en poliéster II	9%	8,73%	3%
MEKP en poliéster II	4,5%	4,32%	3,35%

D) Comparación de la reactividad

Las soluciones de MEKP preparadas según A)-C) se utilizaron para endurecer resinas de poliéster insaturadas en estireno en condiciones de endurecimiento en frío a 20°C. Los resultados se recogen en la tabla 5, y muestran que los MEKPs preparados en el disolvente empleado conforme a la invención, y los MEKPs preparados en estabilizadores conformes al estado de la técnica, presentan una reactividad comparable.

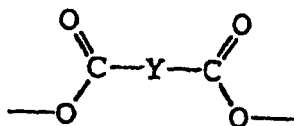
Tabla 5

Palatal P4	Oxígeno activo inicial	Cantidad [% en peso]*	Tiempo de geleficación en minutos	Tiempo de endurecimiento en minutos	Peak exotérmico
MEKP/DMP	9%	2%	27	45	118,3°C
MEKP/maleinato	9%	2%	28	47	119°C
MEKP/poliéster II	9%	2%	25	42	123°C
MEKP/poliéster II	4,5%	4%	26	43	122°C
Palatal P6	Oxígeno activo inicial	Cantidad [% en peso]*	Tiempo de geleficación en minutos	Tiempo de endurecimiento en minutos	Peak exotérmico
MEKP/DMP	9%	2%	18	25	173°C
MEKP/maleinato	9%	2%	19	26	170°C
MEKP/poliéster II	9%	2%	17	23	173°C
MEKP/poliéster II	4,5%	4%	18	25	175°C

*: Cantidad de peróxido en % en peso referido a la composición total

REIVINDICACIONES

1. Composición en forma de solución, que contiene por lo menos un formador de radicales y por lo menos un compuesto como disolvente, con la estructura parcial I



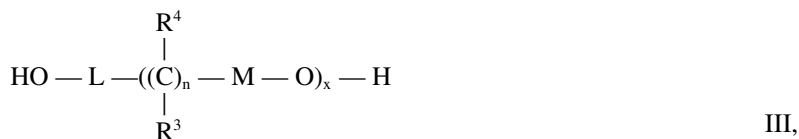
I

donde Y es -HC=CH- , $\text{-HC=C(CH}_3\text{)-}$ o $\text{-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-}$, **caracterizada** porque el formador de radicales tiene una temperatura de período de semidesintegración de 10 horas inferior a $+74^\circ\text{C}$, y/o es un peróxido de cetona y porque la composición no contiene ninguno de los compuestos de vinilo o compuestos de vinilo α -sustituídos con la fórmula general II



donde R^1 y R^2 son, independientes entre sí, hidrógeno o un resto orgánico cualquiera que, en presencia del o de los formadores de radicales contenidos en la composición, reaccionan a una temperatura de hasta aprox. unos 70°C y una presión de aprox. 1013 mbar, con el o los compuestos contenidos en la composición con la estructura parcial I, formando una resina de poliéster endurecida o un copolimerizado, donde como compuestos con la estructura parcial I se exceptúan los ésteres dialquílicos monómeros del ácido maléico o fumárico con 1 a 20 átomos C en el resto de alquilo y éter de polialquileno con 1 ó 2 grupos terminales de ácido maléico y/o ácido fumárico y un peso molecular de 6500 a 25000, donde el(los) grupo(s) de ácido carbónico terminales puede(n) estar eventualmente esterificado(s) con C_{1-8} -alquilo.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el compuesto con la estructura parcial I es preferentemente un oligoéster o un poliéster insaturado líquido a 25°C y 1013 mbar, que se puede preparar por condensación del ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico y/o ácido citracónico, preferentemente ácido maléico y/o ácido fumárico, con uno o varios dioles de la fórmula III



donde n representa de 1 a 10, x representa de 1 a 100, R^3 y R^4 son, independientes entre sí, H o alquilo con 1 a 10 átomos C y L y M son, independientes entre sí, un enlace o arilo, o por condensación del ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico y/o ácido citracónico así como uno o varios ácidos alquil-, aril-, y arilalquildicarbónicos, con uno o varios dioles de la fórmula III.

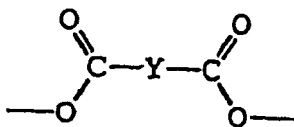
3. Composición según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque el compuesto contiene además un estabilizador, en particular 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol o 4-nonilfenol, preferentemente en una concentración del 0,01 al 10% en peso, referido a la composición total, y eventualmente otros aditivos usuales.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el o los formadores de radicales son uno o varios peróxidos de cetona, preferentemente uno o varios peróxidos de metiletilcetona, peróxidos de metilisobutylcetona, peróxidos de ciclohexanona, peróxidos de acetilacetona o 3-metil-3-hidroxi-5-oxo-1,2-dioxociclohexanona, peroxiésteres t-butil-peroxi-2-etilhexanoato) y/o el diacilperóxido bis-benzoilperóxido.

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el o los formadores de radicales son uno o varios azonitrilos.

6. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el contenido de oxígeno activo en la composición representa del 0,5 al 9%, en particular del 0,5 al 1%.

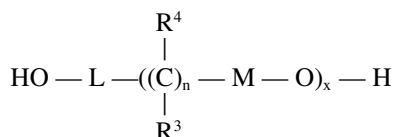
7. Utilización de uno o varios compuestos con la estructura parcial I



I

donde Y es -HC=CH-, -HC=C(CH₃)- o -C(=CH₂)-CH₂-, como disolventes para el almacenamiento y/o el transporte de uno o varios formadores de radicales, donde como compuestos con la estructura parcial I se exceptúan los ésteres dialquílicos monómeros del ácido maléico o fumárico con 1 a 20 átomos C en el resto de alquilo y éter de polialquileno con 1 ó 2 grupos terminales de ácido maléico y/o ácido fumárico y un peso molecular de 6500 a 25000, donde el (los) grupo(s) de ácido carbónico terminal(es) puede(n) estar eventualmente esterificado(s) con C₁₋₈-alquilo.

8. Utilización según la reivindicación 7, **caracterizada** porque el compuesto con la estructura parcial I es un oligoéster o un poliéster insaturado líquido a 25°C y 1013 mbar, que se puede preparar por condensación del ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico y/o ácido citracónico, con uno o varios dioles de la fórmula III



III,

donde n representa de 1 a 10, x representa de 1 a 100, R³ y R⁴ son, independientes entre sí, H o alquilo con 1 a 10 átomos C y donde L y M son, independientes entre sí, un enlace o arilo, o por condensación de ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico y/o ácido citracónico así como uno o varios ácidos alquil-, aril-, y arilalquildicarbónicos, con uno o varios dioles de la fórmula III.

9. Utilización según una de las reivindicaciones 7 ú 8, **caracterizada** porque el o los formadores de radicales son uno o varios peróxidos de cetona, peroxiéster, peróxidos dialquílicos, incluidos peróxidos diaralquílicos, hidroperóxidos alquílicos, incluidos los hidroperóxidos alquílicos, diacilperóxidos, peroxicetales, azonitrilos y/o azoalcanos.

10. Utilización según la reivindicación 9, donde el contenido de oxígeno activo en el(los) peróxido(s) de cetona, peroxiéster, peróxidos dialquílicos, hidroperóxidos alquílicos, diacilperóxidos y/o peroxicetales representa del 0,5 al 9%, en particular del 0,5 al 1%.

11. Utilización de una composición según la reivindicación 1 para el endurecimiento de resinas de poliéster insaturadas.

12. Utilización según la reivindicación 11, **caracterizada** porque el(los) compuesto(s) contenido(s) en la composición utilizada, con la estructura parcial I así como el poliéster insaturado contenido en la resina de poliéster insaturada, presentan unidades estructurales iguales.

13. Utilización de una composición según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizada** porque el o los formadores de radicales son uno o varios peróxidos de cetona y el endurecimiento se inicia a 10 a 40°C en presencia de uno o varios aceleradores metálicos.

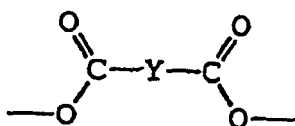
14. Utilización según la reivindicación 13, **caracterizada** porque el acelerador metálico es un octoato de vanadio, hierro, cobre o cobalto o naftenato de cobalto.

15. Utilización de una composición según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizada** porque como formador de radicales se emplean uno o varios peroxiésteres, peróxidos dialquílicos, y/o azonitrilos, y el endurecimiento se inicia a temperaturas superiores a unos 80°C.

16. Utilización de una composición según la reivindicación 1, para la polimerización, copolimerización, polimerización por injertos y/o reticulación de polímeros y/o copolímeros y/o de otros monómeros cualesquiera.

17. Procedimiento para la preparación de una composición en forma de solución a partir de un compuesto con la estructura parcial I

ES 2 268 818 T3



I

donde Y es -HC=CH- , $\text{-HC=C(CH}_3\text{)-}$ o $\text{-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-}$, y uno o varios peróxidos de cetona, donde el o los peróxidos de cetona se forman *in situ* en el compuesto con la estructura parcial I, que sirve como disolvente, mediante conversión de la o las cetonas correspondientes, donde como compuestos con la estructura parcial I se exceptúan los ésteres dialquílicos monómeros del ácido maléico o fumárico con 1 a 20 átomos C en el resto de alquilo y éter de polialquileno con 1 ó 2 grupos terminales de ácido maléico y/o ácido fumárico y un peso molecular de 6500 a 25000, donde el (los) grupo(s) de ácido carbónico terminal(es) puede(n) estar eventualmente esterificado(s) con C_{1-8} -alquilo.