



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 259**

51 Int. Cl.:

C08L 67/06 (2006.01)

C08L 31/04 (2006.01)

C08K 5/32 (2006.01)

C08K 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05701338 .5**

96 Fecha de presentación : **02.02.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1716204**

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

54

Título: **Composiciones de resinas poliéster insaturadas o resinas de ésteres vinílicos.**

30

Prioridad: **17.02.2004 EP 04075488**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2010

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, Ivo, Ronald

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 339 259 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 ésteres vinílicos.

La presente invención se refiere a un método de proporcionar composiciones de resinas poliéster insaturadas o resinas de ésteres vinílicos que contienen un inhibidor fenólico y un diluyente reactivo, siendo la composición de resina curable por medio de curado mediante radicales, en cuyo método se produce primeramente una composición de resina poliéster insaturada primaria o resina de éster vinílico que contiene un inhibidor fenólico, seleccionándose el inhibidor fenólico del grupo de compuestos fenólicos cuya entalpía de disociación del enlace O-H está comprendida en el intervalo de aproximadamente 325 a 380 kJ/mol. Las composiciones de resinas poliéster insaturadas o resinas de ésteres vinílicos de acuerdo con la invención exhiben una tendencia reducida a la deriva del tiempo de gel en comparación con las composiciones de resina de la técnica anterior. La presente invención se refiere también a objetos y partes estructurales preparados a partir de tales composiciones de resina poliéster insaturadas o resinas de ésteres vinílicos. Los objetos y partes estructurales, como se entienden en esta memoria, se considera que tienen un espesor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas. El término "objetos y partes estructurales", tal como se entienden en esta memoria, incluyen también composiciones de resina curadas que se utilizan en el campo de anclaje químico, construcción, techos, suelos, aspas de molinos eólicos, envases, tanques, tubos, piezas de automóviles, lanchas, etc.

Como se entiende en esta memoria, el término deriva del tiempo de gel (para un periodo de tiempo seleccionado específicamente, por ejemplo, treinta o sesenta días) refleja el fenómeno de que - cuando el curado se realiza en otro momento distinto que el momento estándar de referencia para el curado veinticuatro horas después de la preparación de la resina - el tiempo de gel observado es diferente del correspondiente al punto de referencia. Para resinas poliéster insaturadas y resinas de ésteres vinílicos, como las que pueden curarse generalmente bajo la influencia de peróxidos, 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 comprendida en un intervalo en el cual la resina puede manipularse fácilmente. En las operaciones de moldeo cerrado, por ejemplo, es muy importante el conocimiento de este periodo de tiempo. Cuanto menor es la deriva del tiempo de gel, tanto más predecible será el comportamiento de la resina (y las propiedades resultantes del material curado).

W.D. Cook *et al.* en Polym. Int. Vol. 50, 2001, describen en las páginas 129-134 en un artículo interesante diversos aspectos del control del tiempo de gel y el comportamiento exotérmico durante el curado de las resinas poliéster insaturadas. Los 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 concentran su atención en las exotermias como un todo, introdujeron también alguna corrección de las exotermias en cuanto a pérdida de calor. Como puede verse por las figuras, sin embargo, dicha corrección para la pérdida de calor no es relevante para tiempos de gel inferiores a 100 minutos.

La deriva del tiempo de gel (en lo sucesivo: "Gtd"), puede expresarse en una fórmula como sigue:

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

En esta fórmula, $T_{25 \rightarrow 35^{\circ}\text{C}}$ (que podría representarse también por T_{gel}) presenta, como se ha mencionado arriba, el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para aumentar en temperatura desde 25°C a 35°C. La referencia adicional "a x días" indica después de cuántos días de la preparación de la resina se realiza el curado.

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 tales cambios es la deriva del tiempo de gel. Los sistemas de resinas poliéster insaturadas o resinas de ésteres vinílicos de la técnica anterior se curan generalmente por medio de sistemas de iniciación. En general, tales sistemas de resinas poliéster insaturadas o resinas de ésteres vinílicos se curan bajo la influencia de peróxidos y se pre-aceleran por la presencia de compuestos metálicos, especialmente sales de cobalto, minas terciarias y mercaptanos como aceleradores. Los aceleradores más ampliamente utilizados son naftenato de cobalto y octanoato de cobalto. Además de aceleradores, las resinas poliéster contienen también usualmente inhibidores para asegurar que los sistemas de resina no se gelifican prematuramente (es decir, que los mismos tienen una estabilidad al almacenamiento satisfactoria). Adicionalmente, se utilizan inhibidores para asegurar que los sistemas de resina tienen un tiempo de gel apropiado y/o para ajuste del valor de tiempo de gel del sistema de resina a un valor aún más adecuado. Corrientemente se utilizan inhibidores fenólicos. De acuerdo con ello, las resinas poliéster insaturadas y las resinas de ésteres vinílicos que contienen un inhibidor fenólico son muy conocidas en las resinas de la técnica anterior.

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) aporta una buena revisión del estado actual de estos sistemas de resina. El curado se aborda en el capítulo 9. La inhibición tiene lugar predominantemente en la fase de inducción del proceso de curado, en donde el inhibidor consume radicales libres, y tiene lugar muy poca polimerización. La inhibición por inhibidores fenólicos, por ejemplo,

por hidroquinonas, durante la preparación de la resina se aborda en el capítulo 3. Para una discusión del control del tiempo de gel puede hacerse referencia al artículo de Cook *et al.* como se ha mencionado anteriormente. Dicho artículo, sin embargo, no presenta indicación alguna en cuanto a los problemas de la deriva del tiempo de gel que están siendo resueltos de acuerdo con la presente invención.

El fenómeno de la deriva del tiempo de gel, de hecho, ha recibido hasta ahora muy poca atención en la bibliografía. Se ha prestado hasta ahora la máxima atención en la bibliografía a aspectos de aceleración del tiempo de gel en general, y a la mejora de la vida útil o duración de almacenamiento de las resinas. Los últimos aspectos, sin embargo, no están correlacionados necesariamente con los aspectos de la deriva del tiempo de gel, y por esta razón, la bibliografía hasta ahora ha hecho muy pocas sugerencias en cuanto a posibles soluciones para la mejora de (es decir la disminución de) la deriva del tiempo de gel. Por ejemplo, puede hacerse referencia a un documento presentado por M. Belford *et al.*, en la Fire Retardant Chemicals Association Spring Conference, 10-13 de marzo de 2002, en donde se ha abordado el efecto de reducción del tiempo de gel de una nueva dispersión de pentóxido de antimonio (NYACOL APE 3040) en resinas poliéster resistentes al fuego promovidas con cobalto.

De acuerdo con ello, para las resinas poliéster insaturadas y resinas de ésteres vinílicos que forman parte del estado actual de la técnica, existe todavía necesidad de encontrar sistemas de resina que exhiban una deriva reducida del tiempo de gel, o dicho de otro modo, sistemas de resina que tengan solamente una ligera deriva del tiempo de gel. Preferiblemente, las propiedades mecánicas de la composición de resina después del curado no se ven afectadas (o mejoran) como resultado de los cambios en la composición de la resina a fin de alcanzar la deriva reducida del tiempo de gel.

Los autores de la presente invención han encontrado ahora sorprendentemente que una deriva reducida del tiempo de gel de las composiciones de resina poliéster insaturadas o de resinas de ésteres vinílicos que contienen un inhibidor fenólico y un diluyente reactivo, siendo curable la composición de resina por medio de curado por radicales, en cuyo método se produce primeramente una composición de resina poliéster insaturada primaria o resina de éster vinílico que contiene un inhibidor fenólico, seleccionándose el inhibidor fenólico del grupo de compuestos fenólicos cuya entalpía de disociación del enlace O-H está comprendida en el intervalo de aproximadamente 325 a 380 kJ/mol podría obtenerse añadiendo a dicha composición de resina poliéster insaturada primaria o resina de éster vinílico un compuesto amínico aromático para el cual el potencial de oxidación calculado (al que se hace referencia también en lo sucesivo como CE_{ox}) es igual a o menor que 659 kJ/mol. Para conversión a 1 kcal/mol, puede utilizarse el factor de conversión de 1 kJ/mol es igual a 0,2390 kcal/mol.

El CE_{ox} es la diferencia de energía entre la energía de la conformación de energía mínima del compuesto neutro y el catión radical correspondiente. En la fórmula, esto puede representarse por:

$$CE_{ox} = R_{rad\ cat} - E_{neut}$$

Los valores para CE_{ox} para aminas orgánicas pueden calcularse fácilmente de acuerdo con el método y los modelos como se describen con mayor detalle en la parte experimental de este documento.

Los compuestos de aminas aromáticas que tienen un valor CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol que pueden utilizarse convenientemente en el contexto de la presente invención se seleccionan, por ejemplo, del grupo de aminas terciarias aromáticas. Ejemplos muy adecuados de tales aminas terciarias aromáticas son, por ejemplo, 4-metoxi-dimetilanilina, N,N-dietanolanilina, N,N-dietanol-toluidina, N,N-dietanolanilina mono-metiléter, N,N-di-etanolanilina-dimetiléter, N,N-diisopropanolanilina, N,N-diisopropanoltoluidina, N,N-diisopropanoltoluidina-mono-metil-éter, N,N-diisopropanoltoluidina-dimetil-éter, N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, N,N-diglicidilanilina, y 4,4-metilenobis (N,N-bis-glicidilanilina). Asimismo, pueden utilizarse convenientemente anilinas etoxiladas o propoxiladas, o respectivamente toluidinas etoxiladas o propoxiladas y se consideran abarcadas dentro del grupo de aminas terciarias aromáticas adecuadas.

Preferiblemente, dicho compuesto de amina aromática que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol se selecciona del grupo de compuestos amínicos aromáticos terciarios, y muy preferiblemente es una amina aromática terciaria que tiene un sustituyente β -hidroxi o un sustituyente β -alcoxi (generalmente C_{1-12}). Ejemplos adecuados de aminas terciarias aromáticas, y de aminas terciarias aromáticas sustituidas con β -hidroxi o β -alcoxi se muestran en la lista de aminas terciarias arriba indicada.

Puede indicarse que se sabe también que la estabilización de materiales orgánicos polímeros se consigue generalmente por medio de compuestos amínicos estéricamente impedidos, por ejemplo, por los mencionados en US 2003/0197151A1 o utilizados opcionalmente de acuerdo con US 2003/0189192 en combinación con (a) una 3-pirazolidinona, y (b) un fosfito o fosfonito orgánico, y (c) un fenol estéricamente impedido. En particular, estas referencias abordan problemas de fotoestabilidad en polímeros, pero ninguna de estas referencias aborda el problema de la tendencia a la deriva del tiempo de gel en las resinas sin curar.

US-A-6.028.131 describe adicionalmente estabilizadores para vulcanizados de caucho sintético y natural, cuyas moléculas estabilizadoras son grandes moléculas que contienen grupos fenólicos y grupos amina. Asimismo, US-A-4.743.657 y WO 89/08669 se refieren a estabilizadores unidos a polímeros para la estabilización de los polímeros,

pero estas referencias no presentan efecto alguno en cuanto al curado de las resinas. De acuerdo con ello, ninguna de estas tres últimas referencias aborda el problema de la tendencia a la deriva del tiempo de gel de las resinas sin curar.

Como se entiende en esta memoria, la entalpía de disociación del enlace O-H (a la que se hace referencia también en lo sucesivo como "BDE") para el inhibidor fenólico refleja la energía necesaria para romper el enlace O-H en la molécula. El valor BDE puede determinarse, por ejemplo, por métodos calorimétricos fotoacústicos como se describen en general por Laarhoven *et al.* en Acc. Chem. Res. 32 (1999), páginas 342-349 y para los enlaces fenólicos de hidrógeno por de Heer *et al.* en J. Org. Chem. 64 (1999), en las páginas 6959-6975. En una parte ulterior de esta solicitud de Patente se aborda también la entalpía de disociación de enlaces para los enlaces -NO-E en ciertos compuestos de tipo N-oxilo. Dicha entalpía de disociación de enlaces, supuesto que E sea un átomo de hidrógeno, puede determinarse del mismo modo.

Preferiblemente, la entalpía de disociación del enlace O-H del inhibidor fenólico seleccionado está comprendida en el intervalo de aproximadamente 330 a 351 kJ/mol.

El inhibidor fenólico que tiene una entalpía de disociación del enlace O-H en el intervalo de 325 a 380 kJ/mol (con preferencia desde aproximadamente 330 a 351 kJ/mol) está presente con preferencia en la composición de resina poliéster insaturada primaria o la resina de éster vinílico en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 60 mmol por kg del sistema básico de resina.

Para comprensión de la invención, y para la evaluación adecuada de las cantidades de inhibidor fenólico y de compuesto de amina aromática (que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol), que está presente en, o respectivamente se añade a, la composición de resina poliéster insaturada primaria o la resina de éster vinílico a fin de obtener la composición de resina de acuerdo con la invención, se introduce en esta memoria el término "sistema básico de resina". Como se utiliza en esta memoria, debe entenderse que el término "sistema básico de resina" 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 básico de resina está constituido por tanto por la resina poliéster insaturada o la resina de éster vinílico, cualesquiera aditivos presentes en ellas (excepto en lo que respecta al componente peróxido de debe añadirse poco antes del curado) para hacer la misma adecuada para el curado, por ejemplo todas las clases de compuestos solubles en la resina, tales como iniciadores, aceleradores, inhibidores (con inclusión del inhibidor fenólico como está presente el mismo en las composiciones de resina de la invención, y con inclusión del compuesto de amina aromática que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol), agentes de perfil bajo, colorantes (tintes), agentes tixotrópicos, agentes de desmoldeo, etc., así como estireno y/u otros disolventes que pueden estar presentes usualmente en las mismas. La cantidad de aditivos solubles en la resina puede ser usualmente desde 1 a 25% en peso del sistema básico de resina; la cantidad de estireno y/u otro disolvente puede ser tan grande como, por ejemplo, hasta 75% en peso del sistema básico de resina. El sistema básico de resina, sin embargo, no incluye explícitamente compuestos no 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. óxidos de aluminio hidratados, etc.

Esta cantidad de inhibidor fenólico tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, puede variar sin embargo dentro de límites bastante amplios, y puede seleccionarse como primera indicación del tiempo de gel que se desea alcanzar. Preferiblemente, la cantidad de inhibidor fenólico es desde aproximadamente 0,2 a 35 mmol por kg del sistema básico de resina, y más preferiblemente, el mismo asciende a más de 0,5, muy con preferencia más de 1 mmol por kg del sistema básico de resina. Dependiendo del tipo de inhibidor fenólico seleccionado, el experto puede evaluar muy fácilmente la cantidad del mismo que conduce a resultados satisfactorios de acuerdo con la invención.

El tipo de inhibidor fenólico a seleccionar se elige muy con preferencia del grupo de fenoles, hidroquinonas y catecoles. Son especialmente preferidos compuestos aromáticos sustituidos con 1,2-dihidroxi o sustituidos con 1,4-dihidroxi. Las hidroquinonas y catecoles tal como se utilizan en el contexto de la presente invención pueden aplicarse también en la forma de sus precursores de quinona, que generarán *in situ* hidroquinonas y catecoles en el sistema de reacción. Para tales precursores, los valores BDE respectivos pueden calcularse como valores BDE para las hidroquinonas y catecoles propiamente dichos. El inhibidor fenólico seleccionado muy con preferencia es un compuesto aromático sustituido con 1,2-dihidroxi, dado que en tal caso no sólo se reduce la deriva del tiempo de gel muy significativamente, sino que también el ajuste del tiempo de gel propiamente dicho se consigue del modo más apropiado.

Convenientemente, el compuesto de amina aromática que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol se añade en una cantidad de 0,5 a 300 mmol por kg de resina básica, más preferiblemente de 2 a 200 mmol por kg de resina básica. En una realización específica adicionalmente preferida de la presente invención, el compuesto de amina aromática se añade en una cantidad de 5 a 50 mmol por kg de resina básica. Las ventajas de estas realizaciones muy preferidas de acuerdo con la invención se demuestran en la parte experimental de esta memoria. Estará claro para los expertos, que la cantidad de amina a añadir dependerá también del tipo de sistema de curado utilizado en combinación con la composición de resina. Generalmente, cuando el curado se realiza con hidroperóxidos (en combinación con aceleradores de cobalto) se requieren cantidades menores de amina que en el caso del curado, por ejemplo, con sistemas de curado de BPO + amina.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad de compuesto de amina aromática que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol que debe añadirse, puede seleccionarse dentro de un intervalo amplio. Cuando se añaden cantidades molares mayores que las arriba indicadas, ello no influirá por regla general adicionalmente en la reducción de la

deriva del tiempo de gel, o incluso puede conducir a un valor negativo en la deriva del tiempo de gel; cuando se añaden cantidades menores, el efecto sobre la reducción de la deriva del tiempo de gel se hace insignificante. Usualmente ya las cantidades mínimas indicadas anteriormente en esta memoria se ha encontrado que son ya suficientes (es decir eficaces) para alcanzar la deriva del tiempo de gel reducida deseada. Como se entiende en esta memoria, el término “eficaz” indica que el efecto de la reducción de la deriva del tiempo de gel causado por la cantidad de compuesto amínico aromático, es decir no próximo a los límites de detectabilidad de dicho efecto (sic).

De modo aún más preferido, el compuesto de amina aromática que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol se añade en una relación molar (inhibidor fenólico frente a compuesto de amina aromática) en el intervalo de 1:1 a 1:100, con preferencia de 1:1 a 1:50, y más preferiblemente de 1:2 a 1:20, comparada con la cantidad molar del inhibidor fenólico seleccionado que tiene una entalpía de disociación del enlace O-H en el intervalo de 325 a 380 kJ/mol.

La resina poliéster insaturada o resina de éster vinílico puede ser cualquier resina de este tipo como las que son conocidas por el experto. Ejemplos de las mismas pueden encontrarse en el artículo de revisión arriba mencionado por M. Malik *et al.*, que describen una clasificación de tales resinas - basadas en su estructura - en cinco grupos: (1) resinas orto; (2) resinas iso; (3) fumaratos de bisfenol-A; (4) Clorendics, y (5) resinas de ésteres vinílicos. Además de estas clases de resinas, pueden distinguirse las denominadas resinas de dicitopentadieno (DCPD). Ejemplos más detallados de las mismas se darán más adelante en algunos de los párrafos siguientes, así como en la parte experimental.

De acuerdo con la invención, una composición de resina que exhibe una tendencia a deriva reducida del tiempo de gel se obtiene por adición a una composición de resina poliéster insaturada primaria o resina de éster vinílico que contiene un inhibidor fenólico específicamente seleccionado (seleccionado del grupo de compuestos fenólicos que tienen una entalpía de disociación del enlace O-H en el intervalo de 325 a 380 kJ/mol), de una cantidad de compuesto amínico aromático que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol.

Ejemplos adecuados de tales inhibidores fenólicos que tienen una entalpía de disociación del enlace O-H en el intervalo de 325 a 380 kJ/mol pueden seleccionarse del grupo siguiente de compuestos, para los cuales los valores BDE, en kJ/mol, se indican entre paréntesis. Bisfenol-A (BDE = 358,6), 2-metoxifenol (BDE = 365,7), 4-metoxifenol (BDE = 348,1), 2,6-di-terc-butilfenol (BDE = 346,4), 2,4,6-trimetilfenol (BDE = 344,8), 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BDE = 339,2), 2,4,6-trisdimetilamino-metil-fenol (BDE = 344,8), 4,4'-tio-bis(3-metil-6-terc-butilfenol) (BDE = 349,8), hidroquinona (BDE = 349,0), 2-metilhidroquinona (BDE = 346,9), 2-terc-butilhidroquinona (BDE = 341,8), 2,5-di-terc-butilhidroquinona (BDE = 339,3), 2,6-di-terc-butilhidroquinona (BDE = 328,9), 2,6-dimetilhidroquinona (BDE = 334,3), 2,3,5-trimetilhidroquinona (BDE = 332,2), catecol (BDE = 347,3), 4-terc-butilcatecol (BDE = 339,3), y 4,6-di-terc-butilcatecol (DBE = 332,2).

Ejemplos adecuados de compuesto amínico aromático que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención, se han enumerado anteriormente en esta memoria.

La presente invención es, por tanto, totalmente novedosa con respecto a la técnica anterior: se obtienen resultados satisfactorios en cuanto a la reducción de la deriva del tiempo de gel, como se demostrará en la parte experimental. Además, los sistemas de resina de acuerdo con la presente invención exhiben un comportamiento de curado satisfactorio. La ausencia de obriedad de la presente invención puede demostrarse, como se hará en la parte experimental, por varias razones. Solamente la adición no obvia, con preferencia en la relación molar que se describe en esta memoria, de un compuesto amínico aromático que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol, como se describe en esta memoria, conduce a los resultados de acuerdo con la presente invención.

Ejemplos de resinas poliéster insaturadas o resinas de ésteres vinílicos adecuadas para utilización como sistemas de resina básicos en las resinas de la presente invención, se subdividen en las categorías clasificadas por Malik *et al.*, arriba citadas:

- (1) Resinas orto: estas 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 se utilizan las derivadas de 1,2-propilenglicol 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 mayores proporciones 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 que contienen cloro/bromo o fenoles en la preparación de las resinas UP.
- (5) Resinas de ésteres vinílicos: éstos son resinas, que se utilizan en muchos casos debido a su resistencia a la hidrólisis y sus excelentes propiedades mecánicas, así como por su baja emisión de estireno, teniendo sitios insaturados únicamente en la posición terminal, introducidos por reacción de resinas epoxi (v.g. diglicidiléter 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.

Todas estas resinas, que pueden utilizarse convenientemente en el contexto de la presente invención, pueden modificarse de acuerdo con métodos conocidos por los expertos, v.g. a fin de conseguir un número de acidez, número de hidroxilo o número de anhídrido más bajo, o con objeto de volverse más flexibles debido a la inserción de unidades flexibles en la cadena principal, etc. La clase de resinas DCPD se obtiene sea por modificación de cualquiera de los tipos de resina anteriores por reacción Diels-Alder con ciclopentadieno, o bien se obtienen alternativamente haciendo reaccionar en primer lugar ácido maleico con dicitlopentadieno, seguido por la fabricación de la resina como se ha indicado arriba.

Por supuesto, otros grupos reactivos asimismo 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 básicas utilizadas en la presente invención pueden contener disolventes. Los disolventes pueden ser inertes respecto al sistema básico de resina o pueden ser reactivos con el mismo durante el paso de curado. Los disolventes reactivos son particularmente preferidos. Ejemplos de disolventes reactivos adecuados son estireno, α -metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama. Preferiblemente, las resinas poliéster insaturadas básicas contienen al menos 5% en peso de un disolvente reactivo.

Estará claro que en el contexto de la presente invención, el inhibidor fenólico seleccionado por para uso en el sistema de resina puede ser un compuesto fenólico simple, o una mezcla de compuestos fenólicos. Análogamente, el compuesto amínico aromático que tiene un valor CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol, que debe añadirse, puede ser un solo compuesto o una mezcla de compuestos de este tipo.

Las resinas poliéster insaturadas y las resinas de ésteres vinílicos que se utilizan en el contexto de la presente invención pueden ser cualquier tipo de resinas de esta clase, pero se seleccionan preferiblemente del grupo de resinas DCPD, resinas isoftálicas, resinas orto-ftálicas y resinas de ésteres vinílicos. Ejemplos más detallados de resinas pertenecientes a tales grupos de resinas se han mostrado en la parte que antecede de la memoria descriptiva.

Estas resinas pueden curarse todas ellas por medio de curado mediante radicales. Preferiblemente, un curado de este tipo se inicia con un peróxido. Por supuesto, además del peróxido pueden utilizarse aceleradores. Pueden utilizarse todos los peróxidos conocidos por los expertos para uso en el curado de resinas poliéster insaturadas y resinas de ésteres vinílicos. Tales peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, sean sólidos o líquidos; también puede emplearse peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, peroxicarbonatos (de la fórmula $-OC(O)O-$), peroxiésteres (de la fórmula $-C(O)OO-$), peróxidos de diacilo (de la fórmula $-C(O)OOC(O)-$), peróxidos de dialquilo (de la fórmula $-OO-$), etc. Los mismos pueden ser también de naturaleza oligómera o polímera. Una serie extensa de ejemplos de peróxidos adecuados puede encontrarse, por ejemplo, en US 2002/0091214-A1, párrafo [0018]. El experto puede obtener fácilmente información acerca de los peróxidos y las precauciones que deben tomarse en el manejo de los hidroperóxidos en las instrucciones dadas por los fabricantes de peróxidos.

Preferiblemente, el peróxido se selecciona del grupo de peróxidos orgánicos. Ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son: hidroperóxidos de alquilo terciario (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo), y otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), peroxiésteres o perácidos (tales como, por ejemplo, perésteres de terc-butilo, peróxido de benzoílo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de lauroílo, con inclusión de (di)peroxiésteres), peréteres (tales como, por ejemplo, peroxi-dietiléter), percetonas (tales como por ejemplo peróxido de metiletilcetona). A menudo, los peróxidos orgánicos utilizados como agente de curado son perésteres terciarios o hidroperóxidos terciarios, es decir compuestos de tipo peróxido que tienen átomos de carbono terciarios directamente unidos a un grupo $-O-O-$ acilo o $-OOH$. Claramente, pueden utilizarse en el contexto de la presente invención asimismo mezclas de éstos peróxidos con otros peróxidos. Los peróxidos pueden ser también peróxidos mixtos, es decir peróxidos que contengan de cualesquiera de diferentes restos portadores de peroxígeno en una molécula). Cuando se utiliza un peróxido sólido para el curado, el peróxido es preferiblemente peróxido de benzoílo (BPO).

Muy preferiblemente, sin embargo, el peróxido es un peróxido líquido. La manipulación de peróxidos líquidos en el curado de 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.

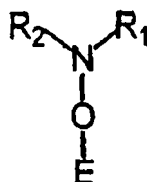
En particular, se prefiere que el peróxido se seleccione del grupo de peréteres y percetonas. El peróxido más preferido en términos de propiedades de manipulación y economía es peróxido de metil-etil-cetona (peróxido de MEK).

En una realización particularmente preferida de la presente invención, no sólo se añade a la mezcla de resina el compuesto de amina aromática que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol, como el expuesto anteriormente en esta memoria, sino que se añade adicionalmente una cantidad de un compuesto de N-oxilo. El término "compuesto de N-oxilo", tal como se entiende en esta memoria, refleja un radical N-oxilo como tal, o cualquier compuesto que contenga un enlace NO.

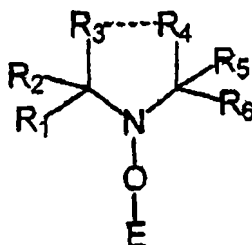
En particular, el compuesto de N-oxilo es un radical N-oxilo o un compuesto que contiene un enlace $-NO-E$, donde E representa un grupo seleccionado de hidrógeno, alquilenos C_{1-18} , cicloalquilenos C_{5-18} , alquilenos C_{1-4} sustituido con fenilo que está sustituido a su vez opcionalmente con uno o dos grupos alquilo C_{1-4} o en donde E representa un grupo éster, éter, carbonato, tioéster, tioéter o un grupo alifático o aromático cíclico o heterocíclico.

Ejemplos adecuados de compuestos de N-oxilo que pueden utilizarse de modo particularmente satisfactorio en el contexto de la presente invención, se pueden representar por una de las fórmulas estructurales generales (I), (II) o (III) siguientes:

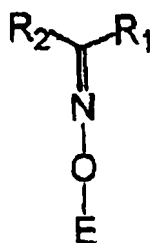
fórmula (I):



fórmula (II):



fórmula (III):



En cada una de estas fórmulas E representa o bien un radical ($\cdot$), o un grupo como ya se ha enumerado arriba. Cada uno de los grupos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 en las fórmulas (I) a (III) puede representar, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-8} lineal o alquilo ramificado, sustituido opcionalmente con uno o más grupos inertes tales como alcoholes, éteres, ésteres, aminas, amidas, uretanos, urea, grupos aromáticos o heteroaromáticos opcionalmente sustituidos, isocianatos, isotiocianatos y análogos, y en donde (en la fórmula (II)) los grupos R_3 y R_4 forman parte opcionalmente de una estructura de anillos N-heterocíclica de 5 ó 6 miembros, con el nitrógeno representado en la fórmula.

Ejemplos de compuestos de N-oxilo que pueden utilizarse convenientemente en la presente invención incluyen, pero sin carácter limitante, compuestos de fórmula (I) o (II), por ejemplo, hidroxilamina, N-metilhidroxilamina, O-metilhidroxilamina, N,N-dimetilhidroxilamina o N,N-dibutilhidroxilamina; o compuestos heterocíclicos de fórmula (II), por ejemplo, una serie de compuestos derivados de grupos piperidinilo o pirrolidinilo. En lo sucesivo (y representados como los radicales N-oxilo propiamente dichos) algunos ejemplos (de dichos radicales de fórmula (II)) son: 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-4-ol (un compuesto al que se hace referencia también como TEMPOL), 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)succinato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)adipato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)ftalato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)-isofthalato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)tereftalato, N,N'-bis-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)adipamida, N-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)caprolactama, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (un compuesto 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-tetrametil-pirrolidina, 1-oxi-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (denominada también 3-car-

boxi-PROXIL), 1-oxi-2,2,5,5-tetrametil-3-hidroxi-pirrolidina, 1-oxi-2,2,5,5-tetrametil-3-tioisocianato-pirrolidina, 1-oxi-2,2,5,5-tetra-metil-3-(carboxi-N-hidroxisuccinimida-éster)-pirrolidina, N-terc-butil-N- α,α -dimetilbenciloxilamina, N-terc-butil-N- α -metil- α -benciloxilamina, etc. o mezclas de tales compuestos. Ejemplos de compuestos de N-oxilo pertenecientes al grupo de compuestos de fórmula (III) son oximas, por ejemplo acetaldoxima, acetona-oxima, metil-etil-cetona-oxima, salicil-oxima, benzoxima, glioxima, dimetil-glioxima, acetona-O-benciloxycarbonil-oxima, etc. Será evidente que también pueden aplicarse mezclas de tales compuestos de N-oxilo.

Como se ha mencionado arriba, se obtienen resinas con excelentemente baja deriva del tiempo de gel si - además de la adición de un compuesto amínico aromático - se añade también un compuesto de N-oxilo, como se expone anteriormente en esta memoria, para obtener las composiciones de resina de la invención. Preferiblemente, el compuesto de N-oxilo se selecciona del grupo de compuestos de fórmula (II) en donde el nitrógeno del enlace N-O forma parte de un grupo cíclico de 5 ó 6 miembros, o del grupo de compuestos oxima de fórmula (III). Muy preferiblemente, sin embargo, se utiliza un radical N-oxilo como tal como el compuesto de N-oxilo a añadir.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad de compuesto de N-oxilo que debe añadirse en estas realizaciones preferidas de la invención puede seleccionarse dentro de un intervalo amplio. Cuando se añaden cantidades molares mayores que las arriba indicadas, ello no influirá por regla general en la reducción de la deriva del tiempo de gel; cuando se añaden cantidades más pequeñas entonces el efecto sobre la reducción de la deriva del tiempo de gel se hace insignificante. Usualmente ya las cantidades mínimas indicadas anteriormente en esta memoria se han encontrado suficientes (es decir, eficaces) para alcanzar la deriva deseada de tiempo de gel reducido. Como se entiende en esta memoria, el término "eficaz" indica que el efecto de la reducción de la deriva del tiempo de gel causada por la cantidad de compuesto de N-oxilo, es decir no está próximo a los límites de detectabilidad de tal efecto (sic).

Convenientemente, el compuesto de N-oxilo se añade al sistema de resina en estas realizaciones preferidas de la invención en una cantidad de al menos 0,05 mmol por kg del sistema básico de resina, más convenientemente se añade en una cantidad de como máximo 50 mmol. Preferiblemente, la cantidad de este compuesto de N-oxilo añadida es de aproximadamente 0,2 a 20 mmol por kg de sistema básico de resina, y más preferiblemente la misma asciende a más de 0,5, muy preferiblemente más de 1 mmol por kg de sistema básico de resina. De nuevo, el experto en la técnica puede evaluar muy fácilmente, dependiendo del tipo de inhibidor fenólico seleccionado y del tipo de compuesto de N-oxilo añadido, qué cantidad del último conduce a resultados satisfactorios de acuerdo con la invención.

Las resinas poliéster insaturadas y resinas de ésteres vinílicos de acuerdo con la presente invención pueden aplicarse en todas aquellas aplicaciones que son usuales para tales tipos de resinas. En particular, aquéllas pueden utilizarse convenientemente en aplicaciones de molde cerrado, pero las mismas pueden aplicarse también en aplicaciones de molde abierto. Para aplicaciones de molde cerrado, es especialmente importante que el fabricante de los productos moldeados cerrados pueda utilizar fiablemente la favorable (es decir reducida) tendencia a la deriva del tiempo de gel de las resinas de acuerdo con la invención). Segmentos de uso final en los que las resinas poliéster insaturadas y las resinas de ésteres vinílicos de acuerdo con la presente invención pueden aplicarse son también aplicaciones marinas, anclaje químico, techos, construcción, aplicación de revestimientos, tuberías y tanques, suelos, aspas de molinos eólicos, etc. Es decir, las resinas de acuerdo con la invención pueden utilizarse en todos los usos conocidos de resinas poliéster insaturadas y resinas de ésteres vinílicos.

Las composiciones de resina de acuerdo con la presente invención se proporcionan a partir de resinas poliéster insaturadas o resinas de ésteres vinílicos que contienen también un diluyente reactivo. Ejemplos de diluyentes reactivos adecuados para las resinas son estireno, α -metilestireno, (met)acrilatos, y análogos. Son muy preferidas aquellas resinas que contienen estireno como el diluyente reactivo. La cantidad de estireno puede ascender a, por ejemplo, 200% en peso del peso seco del sistema de resina.

Es especialmente preferido que las composiciones de resina de acuerdo con la invención se curen por medio de un compuesto peróxido. Los peróxidos utilizados en el curado pueden ser peróxidos líquidos o sólidos. El uso de peróxidos líquidos es muy preferido en el curado.

La presente invención se refiere también finalmente a tales objetos o partes estructurales que se obtienen cuando se cura las composiciones de resinas poliéster insaturadas o ésteres vinílicos de acuerdo con la invención. Estos objetos y partes estructurales tienen propiedades mecánicas excelentes.

La invención se demuestra a continuación por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos están comprendidos dentro del alcance de las reivindicaciones. La invención, sin embargo, no está limitada a las realizaciones específicas que se muestran en los ejemplos.

Parte experimental

Cálculo de los potenciales de oxidación (CE_{ox})

Todos los compuestos se han construido por medio de las instalaciones de fabricación de PC Spartan Pro Version 1.0.3. Para referencia, véase por favor PC Spartan Pro 1.0.3 (11 de enero de 2000), Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Ave, suite 370 Irvine, CA (92612).

ES 2 339 259 T3

Utilizando este mismo paquete, se sometieron subsiguientemente la mayoría de los compuestos a una distribución de conformeros ejecutada al nivel semiempírico AM1. Las conformaciones tenían la energía AM1 mínima cuando se utilizaron como alimentación para la realización de las optimizaciones DFT por medio del paquete Turbomole 5.6, como ha sido diseñado por el Quantum Chemistry Group, Universidad de Karlsruhe, Alemania.

Los cálculos DFT se llevaron a cabo utilizando el BP86 funcional en combinación con los ajustes de bases SV(P). Asimismo, se emplearon la aproximación de Coulomb (el denominado método RI) y los criterios de convergencia por defecto de 0,001 unidades Hartree/Bohr para el gradiente máximo de 10^{-6} Hartree para el cambio de energía máxima.

A continuación se calcula el potencial de oxidación (CE_{ox}) como la diferencia de energía entre la energía de la conformación de energía mínima del compuesto neutral y el catión radical correspondiente. En una fórmula, esto puede representarse como:

$$CE_{ox} = R_{rad\ cat} - E_{neut}$$

Determinación del tiempo de gel y el tiempo pico, y de la deriva del tiempo de gel

El tiempo de gel ($T_{gel_{25-35^{\circ}C}}$) y el tiempo pico ($T_{peak_{25-pico}}$) se determinaron por medidas de exotermia de acuerdo con el método de DIN 16945 cuando se curó la resina con los peróxidos que se indican en los ejemplos y ejemplos comparativos. El equipo utilizado para ello era un contador de gel Soform, con un paquete de software Peakpro y hardware National Instruments; el baño de agua y el termostato utilizados eran respectivamente Haake W26, y Haake DL30.

La deriva del tiempo de gel (Gtd) se calculó sobre la base de los tiempos de gel determinados en fechas diferentes de curado de acuerdo con la fórmula 1:

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

Ejemplo 1

A 1 kg de Synolite 1777-X-4 (una resina poliéster insaturada disponible comercialmente de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza), que contenía 4,38 mmol/kg de terc-butilcatecol, se añadieron 1,76 g (10 mmol/kg), $CE_{ox} = 656$ kJ/mol de N-etil-hidroxietil-anilina, después de lo cual se agitó la resina durante 5 min y se guardó durante una noche. Se curaron 100 g de la mezcla de resina con 3% de Butanox M50 (solución de peróxido de metil-etil-cetona; Akzo Nobel, Países Bajos). Esto proporcionó las características de curado siguientes: $T_{gel} = 36,0$ min; $T_{pico} = 48,1$ min; temperatura pico = $150^{\circ}C$.

El curado de 100 g de resina con 3% Butanox M50 se repitió después de 105 días, obteniéndose las características siguientes: $T_{gel} = 46,1$ min; $T_{pico} = 57,5$; temperatura pico = $156^{\circ}C$.

De acuerdo con ello, se observa una deriva del tiempo de gel de 28% después de 105 días.

Ejemplo comparativo A

A 1 kg de Synolite 1777-X-4 se añadieron 1,5 g de N,N-dietil-anilina (10 mmol/kg, $CE_{ox} = 659$ kJ/mol), después de lo cual se agitó la resina durante 5 min y se guardó durante una noche. Se curaron 100 g de la mezcla de resina con 3% Butanox M50 (solución de peróxido de metil-etil-cetona). Esto proporcionó las características de curado siguientes: $T_{gel} = 47,7$ min; $T_{pico} = 61,7$ min; temperatura pico = $139^{\circ}C$.

El curado de 100 g de resina con 3% Butanox M50 se repitió después de 105 días, obteniéndose las características siguientes: $T_{gel} = 76$ min; $T_{pico} = 90,8$ min; temperatura pico = $135^{\circ}C$.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 59% después de 105 días.

El Ejemplo 1 y el ejemplo comparativo A demuestran claramente que la adición de una amina aromática con un potencial de oxidación calculado inferior a 659 kJ/mol reduce espectacularmente la deriva del tiempo de gel.

Ejemplo 2

A 1 kg de Synolite 1777-X-4 se añadieron 0,92 g (5 mmol/kg, $CE_{ox} = 643$ kJ/mol) de N,N-dihidroxietil-anilina, después de lo cual la resina se agitó durante 5 min y se guardó durante una noche. Se curaron 100 g de la mezcla de resina con 3% Butanox M50 (solución de peróxido de metil-etil-cetona). Esto proporcionó las características de curado siguientes: $T_{gel} = 68,9$ min; $T_{pico} = 87,5$ min; temperatura pico = $145^{\circ}C$.

ES 2 339 259 T3

El curado de 100 g de resina con 3% Butanox M50 se repitió después de 105 días, proporcionando las características siguientes: Tgel = 85 min; Tpico = 103,1 min; temperatura pico = 140°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 23% después de 105 días.

Ejemplo 3

A 1 kg de Synolite 1777-X-4 se añadió 1,0 g de N,N-dihidroxietiltoluidina (5 mmol/kg, CE_{ox} = 623 kJ/mol), después de lo cual se agitó la resina durante 5 min y se guardó durante una noche. Se curaron 100 g de la mezcla de resina con 3% Butanox M50 (solución de peróxido de metil-etil-cetona). Esto proporcionó las características de curado siguientes: Tgel = 41,2 min; Tpico = 59,4 min; temperatura pico = 127°C. El curado de 100 g de resina con 3% Butanox M50 se repitió después de 105 días, obteniéndose las características siguientes: Tgel = 38,8 min; Tpico = 53,7 min; temperatura pico = 143°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de -6%.

Ejemplo 4

A 1 kg de Synolite 1777-X-4 se añadieron 1,13 g de N,N-dihidroxipropiltoluidina (5 mmol/kg, CE_{ox} = 617 kJ/mol), después de lo cual se agitó la resina durante 5 min y se guardó durante una noche. Se curaron 100 g de la mezcla de resina con 3% Butanox M50 (solución de peróxido de metil-etil-cetona). Esto proporcionó las características de curado siguientes: Tgel = 49,5 min; Tpico = 66,3 min; temperatura pico = 134°C. El curado de 100 g de resina con 3% Butanox M50 se repitió después de 105 días, obteniéndose las características siguientes: Tgel = 59,4 min; Tpico = 74,7 min; temperatura pico = 136°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 20%.

Los ejemplos 2-4 demuestran que las aminas aromáticas con un sustituyente β -hidroxi son capaces de reducir la deriva del tiempo de gel.

Ejemplo comparativo B

A 1 kg de Synolite 1777-X-4 se añadieron 0,61 g de N,N-dimetil-anilina (5 mmol/kg, CE_{ox} = 676 kJ/mol), después de lo cual se agitó la resina durante 5 min y se guardó durante una noche. Se curaron 100 g de la mezcla de resina con 3% Butanox M50 (solución de peróxido de metil-etil-cetona). Esto proporcionó las características de curado siguientes: Tgel = 57,7 min; Tpico = 76,2 min; temperatura pico = 131°C.

El curado de 100 g de resina con 3% Butanox M50 se repitió al cabo de 105 días, obteniéndose las características siguientes: Tgel = 87,7 min; Tpico = 108,4 min; temperatura pico = 132°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 52%.

Ejemplo comparativo C

A 1 kg de Synolite 1777-X-4 se añadieron 0,98 g de N,N-dimetil-4-etilamino-benzoato (5 mmol/kg, CE_{ox} = 690 kJ/mol), después de lo cual se agitó la resina durante 5 min y se guardó durante 1 noche. Se curaron 100 g de la mezcla de resina con 3% Butanox M50 (solución de peróxido de metil-etil-cetona). Esto proporcionó las características de curado siguientes: Tgel = 64,8 min; Tpico = 84,4 min; temperatura pico = 136°C. El curado de 100 g de resina con 3% Butanox M50 se repitió después de 105 días, obteniéndose las características siguientes: Tgel = 106,5 min; Tpico = 130,9 min; temperatura pico = 138°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 67%.

Ejemplo comparativo D

A 1 kg de Synolite 1777-X-4 se añadieron 0,45 g de N,N-dimetiletanolamina (5 mmol/kg, CE_{ox} = 706 kJ/mol), después de lo cual la resina se agitó durante 5 min y se guardó durante una noche. Se curaron 100 g de la mezcla de resina con 3% Butanox M50 (solución de peróxido de metil-etil-cetona). Esto proporcionó las características de curado siguientes: Tgel = 22,1 min; Tpico = 30 min; temperatura pico = 147°C. El curado de 100 g de resina con 3% Butanox M50 se repitió después de 105 días, obteniéndose las características siguientes: Tgel = 36,6 min; Tpico = 44,1 min; temperatura pico = 142°C.

Esto corresponde a una deriva de tiempo de gel de 65%.

ES 2 339 259 T3

Ejemplo comparativo E

A 1 kg de Synolite 1777-X-4 se añadieron 1,49 g de trietanolamina (10 mmol/kg, $CE_{ox} = 660$ kJ/mol), después de lo cual se agitó la resina durante 5 min y se guardó durante una noche. Se curaron 100 g de la mezcla de resina con 3% Butanox M50 (solución de peróxido de metil-etil-cetona). Esto proporcionó las características de curado siguientes: Tgel = 25,4 min; Tpico = 34,0 min; temperatura pico = 163°C.

El curado de 100 g de resina con 3% Butanox M50 se repitió después de 105 días, obteniéndose las características siguientes: Tgel = 38 min; Tpico = 47,2 min; temperatura pico = 162°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 50%.

Los ejemplos 1-4 y los ejemplos comparativos A-E demuestran claramente que la utilización de aminas aromáticas con un potencial de oxidación calculado inferior a 659 kJ/mol conduce a composiciones de resina que tienen una deriva del tiempo de gel baja.

Ejemplo 5

A 900 g de Palatal P5-01 (una resina poliéster insaturada disponible comercialmente de DSM Composite Resins, Schaffhausen, Suiza) se añadieron 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto (10% Co en aguarrás mineral y 0,4 g de terc-butylcatecol (2,4 mmol/kg). Después de agitar durante 5 minutos, se añadieron 1,82 g de dihidroxietil-p-toluidina (10 mmol/kg, $CE_{ox} = 623$ kJ/mol) y la mezcla se agitó durante 5 minutos más. Después de una noche de almacenamiento, la resina se curó con 3% Butanox M50, obteniéndose las características de curado siguientes: Tgel = 20,4 min; Tpico = 29,3 min; temperatura pico = 161°C. El curado se repitió después de 56 días, proporcionando: Tgel = 31,7 min; Tpico = 39,8 min; temperatura pico = 154°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 59% después de 56 días.

Ejemplo comparativo F

A 900 g de Palatal P5-01 se añadieron 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto (10% Co en aguarrás mineral) y 0,4 g de terc-butylcatecol. Después de una noche de almacenamiento, se curó la resina con 3% Butanox M50, proporcionando las características de curado siguientes: Tgel: 21,7 min; Tpico = 32,2 min; temperatura pico = 159°C.

Se repitió el curado después de 56 días, obteniéndose: Tgel = 55 min; Tpico = 68,4 min; temperatura pico = 150°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 153% después de 56 días.

Ejemplo 6

A 900 g de Palatal P5-01 se añadieron 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto, 10% Co en aguarrás mineral) y 0,4 g de terc-butylcatecol (2,4 mmol/kg). Después de agitar durante 5 minutos, se añadieron 1,9 g de dihidroxietil-p-toluidina (12 mmol/kg, $CE_{ox} = 623$ kJ/mol) seguido por 3,9 g de una solución de TEMPOL al 10% en estireno (2,1 mmol/kg) y la mezcla se agitó durante 5 minutos más. Después de una noche de almacenamiento, se curó la resina con 3% Butanox M50, obteniéndose las características de curado siguientes: Tgel = 6,6 min; Tpico = 16,7 min; temperatura pico = 158°C.

El curado se repitió después de 133 días, obteniéndose: Tgel = 8,8 min; Tpico = 19,9 min; temperatura pico = 156°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 33% después de 133 días.

Ejemplo comparativo G

A 900 g de Palatal P5-01 se añadieron 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto (10% Co en aguarrás mineral) y 0,4 g de terc-butylcatecol. Después de una noche de almacenamiento, se curó la resina con 3% Butanox M50 obteniéndose las características de curado siguientes: Tgel = 22,5 min; Tpico = 33,3 min; temperatura pico = 158°C.

El curado se repitió después de 133 días, obteniéndose Tgel = 77,7 min; Tpico = 92,4 min; temperatura pico = 147°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 245% después de 133 días.

ES 2 339 259 T3

Ejemplo 7

A 900 g de Palatal P5-01 se añadieron 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto (10% Co en aguarrás mineral) y 0,2 g de terc-butilcatecol (1,2 mmol/kg). Después de agitar durante 5 minutos, se añadieron 2,1 g de N,N-dihidroxietil-p-toluidina (12 mmol/kg, $CE_{ox} = 623$ kJ/mol) seguidos por 3,56 g de una solución de TEMPOL al 10% en estireno (2,1 mmol/kg) y la mezcla se agitó durante 5 minutos más. Después de una noche de almacenamiento, la resina se curó con 3% de Butanox M50, obteniéndose las características de curado siguientes: Tgel = 12,5 min; Tpico = 20,2 min; temperatura pico = 162°C.

El curado se repitió después de 106 días, obteniéndose: Tgel = 13,9 min; Tpico = 22 min; temperatura pico = 154°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 11% después de 106 días.

Ejemplo comparativo H

A 900 g de Palatal P5-01 se añadieron 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto (10% Co en aguarrás mineral) y 0,5 g de terc-butilcatecol. Después de una noche de almacenamiento, se curó la resina con 3% Butanox M50, obteniéndose las características de curado siguientes: Tgel = 13,4 min; Tpico = 22,8 min; temperatura pico = 161°C.

El curado se repitió después de 106 días, obteniéndose: Tgel = 38,9 min; Tpico = 50,2 min; temperatura pico = 157°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 190% después de 106 días.

Ejemplo 8

A 900 g de Palatal P6-01 se añadieron 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto (10% Co en aguarrás mineral) y 0,2 g de terc-butilcatecol (1,2 mmol/kg). Después de agitar durante 5 minutos, se añadieron 2,2 g de N,N-dihidroxietil-p-toluidina (12 mmol/kg, $CE_{ox} = 623$ kJ/mol), seguido por 3,5 g de una solución de TEMPOL al 10% en estireno (2 mmol/kg) y la mezcla se agitó durante 5 minutos más. Después de una noche de almacenamiento, se curó la resina con 3% Butanox M50, obteniéndose las características de curado siguientes: Tgel = 14,6 min; Tpico = 20,5 min; temperatura pico = 191°C.

El curado se repitió después de 171 días, obteniéndose: Tgel = 16,3 min; Tpico = 22,2 min; temperatura pico = 123°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 12% después de 171 días.

Ejemplo comparativo I

A 900 g de Palatal P6-01 se añadieron 100 g de estireno, 2 g de octanoato de cobalto (10% Co en aguarrás mineral) y 0,2 g de terc-butilcatecol. Después de una noche de almacenamiento, se curó la resina con 3% Butanox M50, obteniéndose las características de curado siguientes: Tgel = 17,6 min; Tpico = 24,6 min; temperatura pico = 195°C.

El curado se repitió después de 171 días, obteniéndose Tgel = 85,1 min; Tpico = 97,2 min; temperatura pico = 179°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 384% después de 171 días.

Los ejemplos anteriores demuestran que además de la actividad reductora de la deriva de una amina aromática, especialmente aquéllas que contienen un grupo β -hidroxi o β -alcoxi, se obtiene una reducción sustancial adicional de la deriva del tiempo de gel por un efecto sinérgico con compuestos de N-oxilo como TEMPOL. Esta sinergia se esclarece adicionalmente por el ejemplo siguiente.

Ejemplo 9a

Amina y TEMPOL

Se formuló una resina basada en 900 g de Palatal P4-01, 100 g de estireno, 2 g de una solución al 10% de Co y 2 g de una solución al 10% de terc-butilcatecol en estireno (1,2 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min, se añadieron 1,72 g de una solución al 10% de TEMPOL en estireno (1 mmol/kg), seguido por 1,8 de N,N-dihidroxietil-

ES 2 339 259 T3

p-toluidina (8 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min adicionales, la mezcla se dejó en reposo y se registraron las características de curado siguientes utilizando 3% de peróxido de MEK: Tgel = 13,0 min; Tpico = 23,6 min; temperatura pico = 153°C.

- 5 Después de 106 días se repitió el curado, obteniéndose: Tgel = 12,9 min; Tpico = 23,9 min; temperatura pico = 150°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 1%.

10

Ejemplo 9b

Amina y oxima

- 15 Se formuló una resina basada en 900 g de Palatal P4-01, 100 g de estireno, 2 g de una solución al 10% de Co y 2 g de una solución al 10% de terc-butilcatecol en estireno (1,2 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min, se añadieron 1,05 g de butanona-oxima (= metiletilcetona-oxima) (12 mmol/kg), seguido por 1,8 g de N,N-dihidroxietil-p-toluidina (8 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min adicionales, la mezcla se dejó en reposo y se registraron las características de curado siguientes utilizando 3% de peróxido de MEK: Tgel = 35,0 min; Tpico = 57,6 min; temperatura pico = 107°C.

20

Después de 106 días se repitió el curado, obteniéndose: Tgel = 45,5 min; Tpico = 71,1 min; temperatura pico = 111°C.

- 25 Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 30%.

Ejemplo 9c

- 30 *Solo amina*

Se formuló una resina basada en 900 g de Palatal P4-01, 100 g de estireno, 2 g de una solución al 10% de Co y 2 g de una solución al 10% de 3-butilcatecol en estireno (1,2 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min, se añadieron 1,8 g de N,N-dihidroxietil-p-toluidina (8 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min adicionales, la mezcla se dejó en reposo durante una noche y se registraron las características de curado siguientes utilizando 3% de peróxido de MEK: Tgel = 11,5 min; Tpico = 22 min; temperatura pico = 151°C.

35

Después de 106 días se repitió el curado, obteniéndose: Tgel = 18,5 min; Tpico = 32,5 min; temperatura pico = 149°C.

40

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 89% después de 106 días.

Ejemplo comparativo I

45

Se formuló una resina basada en 900 g de Palatal P4-01, 100 g de estireno, 2 g de una solución al 10% de Co y 2 g de una solución al 10% de terc-butilcatecol en estireno (1,2 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min, la mezcla se dejó en reposo durante una noche y se registraron las características de curado siguientes utilizando 3% de peróxido de MEK: Tgel = 13,1 min; Tpico = 26,9 min; temperatura pico = 144°C.

50

Después de 106 días se repitió el curado, obteniéndose: Tgel = 32,1 min; Tpico = 49,1 min; temperatura pico = 145°C.

Esto corresponde a una deriva del tiempo de gel de 145% después de 106 días.

55

El Ejemplo 9, en combinación con el ejemplo comparativo 1, demuestra claramente que, además de la reducción de la deriva del tiempo de gel causada por una amina aromática, la deriva del tiempo de gel se reduce ulteriormente por adición de un compuesto de N-oxilo como se muestra en los ejemplos 9a y 9b.

60

Ejemplo 10

Se formuló una resina basada en 993 g de Diacril 101 (Cray Valley Products, Francia), y 2,1 g de una solución al 10% de terc-butil-catecol en estireno (1,3 mmol/kg). Después de agitar durante 5 min, se añadieron 0,28 g de una solución al 10% de TEMPOL en estireno (0,16 mmol/kg) seguidos por 7 g de dihidroxi-etil-p-toluidina (31 mmol/kg). Después de agitar durante 5 minutos más, la mezcla se dejó en reposo durante una noche y se registraron las características de curado siguientes utilizando 2% Perkadox CH-50L (peróxido de benzoílo; Akzo Nobel, Países Bajos) para curado:

65

ES 2 339 259 T3

$T_{gel} = 5,5 \text{ min}$; $T_{pico} = 7,8 \text{ min}$; temperatura pico = 186°C .

Después de 80 días se repitió el curado, y se observaron los valores siguientes:

5 $T_{gel} = 5,6 \text{ min}$; $T_{pico} = 7,9 \text{ min}$; temperatura pico = 186°C .

Esto corresponde a una deriva de tiempo de gel de 2%.

10 El Ejemplo 10 demuestra adicionalmente que pueden aplicarse también otros sistemas de resina y combinaciones de iniciadores.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Método de proporcionar una composición de resina poliéster insaturada o resina de éster vinílico que contiene un inhibidor fenólico y un diluyente reactivo, siendo la composición de resina curable por medio de curado mediante radicales, en cuyo método se produce primeramente una composición de resina poliéster insaturada o resina de éster vinílico que contiene un inhibidor fenólico, seleccionándose el inhibidor fenólico del grupo de compuestos fenólicos cuya entalpía de disociación del enlace O-H está comprendida en el intervalo de aproximadamente 325 a 380 kJ/mol, **caracterizado** porque un compuesto amínico aromático para el cual el potencial de oxidación calculado (CE_{ox}) es igual a o menor que 659 kJ/mol se añade a dicha composición de resina poliéster insaturada primaria o resina de éster vinílico.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto amínico aromático, que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol se selecciona del grupo de compuestos de aminas terciarias aromáticas.

3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque el compuesto amínico aromático es una amina aromática terciaria que tiene un sustituyente β -hidroxi o β -alcoxi (generalmente C_{1-12}).

4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la entalpía de disociación del enlace O-H del inhibidor fenólico seleccionado está comprendida en el intervalo de aproximadamente 330 a 351 kJ/mol.

5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el inhibidor fenólico está presente en la composición de resina poliéster insaturada primaria o resina de éster vinílico en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 60 mmol por kg de sistema básico de resina.

6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque la cantidad de inhibidor fenólico es de aproximadamente 0,2 a 35 mmol por kg de sistema básico de resina, y más preferiblemente mayor que 0,5, muy preferiblemente mayor que 1 mmol por kg del sistema básico de resina.

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

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

9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el compuesto amínico aromático que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol se añade en una cantidad de 0,5 a 300 mmol por kg de resina básica, más preferiblemente de 2 a 200 mmol por kg de resina básica.

10. Método de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque el compuesto de amina aromática se añade en una cantidad de 5 a 50 mmol por kg de resina básica.

11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el compuesto de amina aromática se añade en una relación molar (inhibidor fenólico frente a compuesto de amina aromática) en el intervalo de 1:1 a 1:100, con preferencia de 1:1 a 1:50, más preferiblemente de 1:2 a 1:20, en comparación con la cantidad molar del inhibidor fenólico.

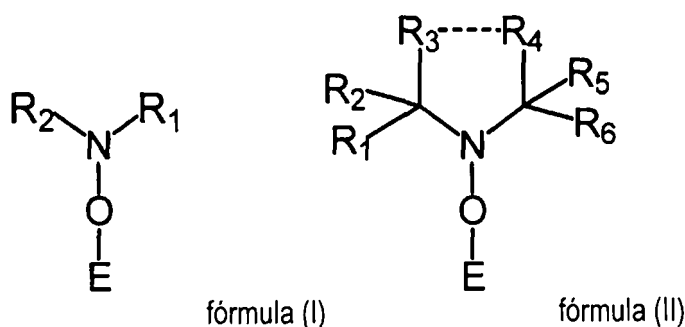
12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque

además del compuesto de amina aromática que tiene un CE_{ox} igual a o menor que 659 kJ/mol se añade también una cantidad de un compuesto de N-oxilo.

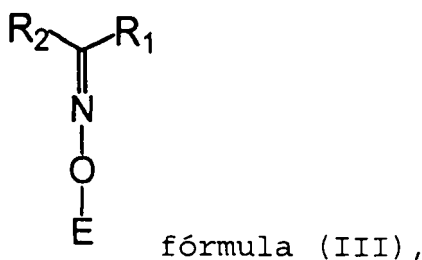
13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado** porque

el compuesto de N-oxilo es un radical N-oxilo o un compuesto que contiene un enlace -NO-E, en donde E representa un grupo seleccionado de hidrógeno, alquileo C_{1-18} , cicloalquileo C_{6-18} , alquileo C_{1-4} sustituido con fenilo que está sustituido opcionalmente a su vez con uno o dos grupos alquilo C_{1-4} , o en donde E representa un éster, éter, carbonato, tioéster, tioéter, o un grupo cíclico o heterocíclico alifático o aromático.

14. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, **caracterizado** porque el compuesto de N-oxilo se selecciona del grupo de compuestos de fórmula (I) o (II):



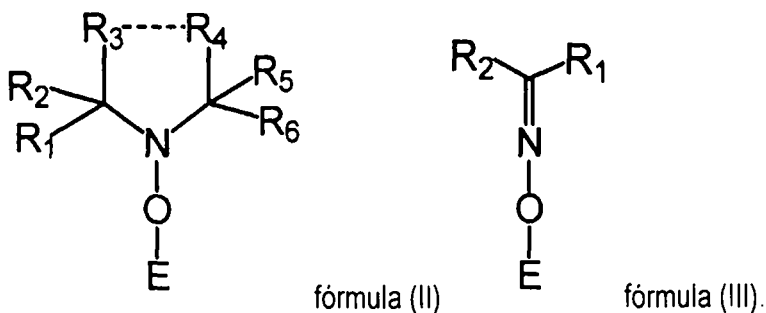
o del grupo de compuestos oxima de fórmula (III),



en donde E representa un grupo como se enumera en la reivindicación 13.

15. Método de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque

el compuesto de N-oxilo se selecciona del grupo de compuestos de fórmula (II) en donde el nitrógeno del enlace N-O forma parte de un grupo cíclico de 5 ó 6 miembros o del grupo de compuestos oxima de fórmula (III)



ES 2 339 259 T3

16. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizado** porque el compuesto de N-oxilo a añadir es un radical N-oxilo.

5 17. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, **caracterizado** porque el compuesto de N-oxilo se añade al sistema de resina en una cantidad de al menos 0,05 mmol por kg del sistema básico de resina, más preferiblemente en una cantidad de como máximo 50 mmol, de modo aún más preferible aproximadamente 0,2 a 20 mmol por kg del sistema básico de resina, y muy preferiblemente más de 1 mmol por kg del sistema básico de resina.

10 18. Método de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado** porque las resinas contienen estireno como el diluyente reactivo.

19. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque las composiciones de resina se curan por medio de un compuesto peróxido.

15 20. El método de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizado** porque el peróxido utilizado en el curado es un peróxido líquido.

20 21. Objetos o partes estructurales que se obtienen cuando se curan las composiciones de poliéster insaturadas o de resinas de éster vinílico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-20.

25

30

35

40

45

50

55

60

65