



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 846**

51 Int. Cl.:
C08F 299/04 (2006.01)
C08G 63/21 (2006.01)
C08L 67/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07765086 .9**
96 Fecha de presentación : **05.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2038321**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **Composiciones de resina de poliéster insaturado.**

30 Prioridad: **06.07.2006 EP 06014013**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.05.2011

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

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

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 359 846 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 resina de poliéster insaturado

5 La presente invención se refiere a una composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, donde el primer componente es una composición de resina que comprende una resina de poliéster insaturado o una resina de viniléster y el segundo componente comprende un compuesto peróxido. Las composiciones de resina muestran propiedades de curado satisfactorias en ausencia de cobalto. Las composiciones de resina también muestran una ligera tendencia a la deriva del tiempo de gelificación. La presente invención también se refiere además a objetos y partes estructurales preparadas a partir de tales composiciones de dos componentes. Finalmente, la presente invención también se refiere a métodos para curar tales composiciones de dos componentes mediante el uso de radicales.

10 Según se utiliza en la presente, la expresión "sistema de dos componentes" se refiere a sistemas en los cuales dos componentes separados (A y B) se separan espacialmente el uno del otro, por ejemplo, en cartuchos separados o similares, y se pretende que incluya cualquier sistema en el cual cada uno de los dos componentes separados mencionados (A y B) puede contener componentes separados adicionales. Los componentes se combinan en el momento en que se utiliza el sistema.

15 Según se entiende en la presente, se considera que los objetos y las partes estructurales tienen un grosor de al menos 0,5 mm y unas propiedades mecánicas apropiadas. Según se entiende en la presente, la expresión "objetos y partes estructurales" también incluye composiciones de resina curada como las que se utilizan en el campo del anclaje químico, la construcción, en la instalación de techos y suelos, en las aspas de los molinos eólicos, contenedores, tanques, tuberías, partes de automóviles, barcos, etc.

20 Según se entiende en la presente, la expresión deriva del tiempo de gelificación (para un período de tiempo específicamente seleccionado, por ejemplo, de 30 ó 60 días) refleja el fenómeno consistente en que, cuando se realiza el curado en otro momento distinto del momento estándar de referencia para el curado, por ejemplo, 24 horas después de la preparación de la resina, el tiempo de gelificación observado es diferente del correspondiente al punto de referencia. Para resinas de poliéster insaturado, debido a que generalmente se pueden curar bajo la influencia de peróxidos, el tiempo de gelificación representa el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para aumentar la temperatura desde 25 °C hasta 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 se puede manipular fácilmente. En las operaciones de moldeo cerrado, por ejemplo, es muy importante conocer este período de tiempo. Cuanto menor sea la deriva del tiempo de gelificación, más predecible será el comportamiento de la resina (y las propiedades resultantes del material curado).

25 W.D. Cook *et al.* en Polym. Int. Vol. 50, 2001, describen en las páginas 129-134 en un artículo interesante varios aspectos del control del tiempo de gelificación y el comportamiento exotérmico durante el curado de las resinas de poliéster insaturado. Los autores también demuestran cómo se puede seguir el comportamiento exotérmico durante el curado de tales resinas. Las Figuras 2 y 3 de este artículo muestran los tiempos de gelificación en las partes inferiores de las exotermas medidas. Dado que estos autores concentran su atención en las exotermas como un todo, también han introducido algunas correcciones de las exotermas debido a la pérdida de calor. Como puede verse en las figuras, sin embargo, dicha corrección para la pérdida de calor no es relevante para tiempos de gelificación inferiores a 100 minutos.

30 La deriva del tiempo de gelificación (en adelante: "Gtd", por sus siglas en inglés *Gel time drift*) se puede expresar en una fórmula como sigue:

$$\text{Gtd} = (T_{25-35\text{ °C pasados y días}} - T_{25-35\text{ °C después de mezclar}}) / T_{25-35\text{ °C después de mezclar}} \times 100\%$$

(fórmula 1)

35 En esta fórmula, $T_{25-35\text{ °C}}$ (que también se puede representar como T_{gel}) representa, según se mencionó anteriormente, el tiempo transcurrido en la fase de curado de la resina para aumentar la temperatura desde 25 °C hasta 35 °C. La referencia adicional "pasados y días" indica después de cuántos días de la preparación de la resina se realiza el curado.

40 Todas las resinas de 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 gelificación. Los sistemas de resina de poliéster insaturado de la técnica anterior generalmente se curan por medio de sistemas de iniciación. En general, tales sistemas de resina de poliéster insaturado se curan bajo la influencia de peróxidos y se aceleran (a menudo incluso se preaceleran) mediante la presencia de compuestos metálicos, especialmente sales de cobalto, como aceleradores. Los aceleradores más ampliamente utilizados son nftenato de cobalto y octanoato de cobalto. Además de aceleradores, las resinas de poliéster normalmente también contienen inhibidores para garantizar que los sistemas de resina no se gelifiquen prematuramente (es decir, que tengan una estabilidad al almacenamiento satisfactoria). Además, los inhibidores se utilizan para garantizar que los

sistemas de resina tengan un tiempo de gelificación apropiado y/o para ajustar el valor del tiempo de gelificación del sistema de resina a un valor aún más adecuado.

Más habitualmente, en la técnica anterior, la iniciación de la polimerización de las resinas de poliéster insaturado, etc. mediante reacciones redox que implican peróxidos, se acelera o preacelera mediante un compuesto de cobalto en combinación con otro acelerador.

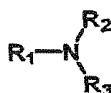
Un excelente artículo de revisión de M. Malik *et al.* en J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys., C40 (2 y 3), págs. 139-165 (2000) aporta una buena perspectiva general del estado actual de los sistemas de resina. El curado se aborda en el capítulo 9. Para consultar una discusión del control del tiempo de gelificación, se puede hacer referencia al artículo de Cook *et al.* como se ha mencionado anteriormente. Dicho artículo, sin embargo, no presenta insinuación alguna sobre los problemas de deriva del tiempo de gelificación que se resuelven de acuerdo con la presente invención.

Es más, el fenómeno de la deriva del tiempo de gelificación ha recibido hasta ahora muy poca atención en la bibliografía. La mayor parte de la atención en la bibliografía hasta ahora se ha centrado en los aspectos de aceleración del tiempo de gelificación en general y en la mejora de la vida útil o vida de almacenamiento de las resinas. Los últimos aspectos, sin embargo, no están correlacionados necesariamente con los aspectos de la deriva del tiempo de gelificación y, por lo tanto, la bibliografía hasta ahora ha hecho muy pocas sugerencias sobre posibles soluciones para la mejora de (es decir, la disminución de) la deriva del tiempo de gelificación.

Por consiguiente, para las resinas de poliéster insaturado y las resinas de viniléster, que forman parte del estado actual de la técnica, existe todavía la necesidad de encontrar sistemas de resina que muestren una tendencia reducida a la deriva del tiempo de gelificación, o dicho de otro modo, sistemas de resina que tengan solamente una ligera deriva del tiempo de gelificación cuando se curan con un peróxido. Preferentemente, las propiedades mecánicas de la composición de resina después del curado con un peróxido no se ven afectadas (o mejoran) como resultado de los cambios en la composición de resina para alcanzar la deriva reducida del tiempo de gelificación. Además, por razones medioambientales, la presencia de cobalto en las resinas es menos preferida.

Los autores de la presente invención han descubierto ahora, sorprendentemente, que las composiciones de dos componentes con propiedades de curado satisfactorias se podrían obtener mediante el suministro de una composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, donde el primer componente es una composición de resina preacelerada que comprende una resina de poliéster insaturado o una resina de viniléster y

- a. un compuesto de cobre²⁺,
- b. al menos una base orgánica que contiene N que se selecciona entre un compuesto amínico y/o una sal de amonio; donde el compuesto amínico tiene la fórmula siguiente:



y la sal de amonio tiene la fórmula siguiente $R^1R^2R^3N^+H$

donde R^1 , R^2 y R^3 pueden representar cada uno individualmente hidrógeno (H), alquilo C_1 - C_{20} , cicloalquilo C_5 - C_{20} o alquilarilo C_7 - C_{20} , donde cada uno opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de oxígeno, fósforo o azufre) y/o sustituyentes y puede haber un anillo entre R_1 y R_2 , R_2 y R_3 y/o R_1 y R_3 , el cual puede contener heteroátomos y donde el cobre está presente en una cantidad de al menos 50 ppm (con relación al sistema de resina primaria), donde la composición de resina contiene menos de 0,01 mmol de cobalto por kg de sistema de resina primaria, la composición de resina tiene un índice de acidez que se encuentra en el intervalo de 0,001-300 mg de KOH/g de composición de resina, el peso molecular de la resina que contiene insaturaciones reactivas se encuentra en el intervalo de 500 a 200 000 g/mol; y donde el segundo componente comprende un compuesto peróxido.

La composición de resina de la composición de dos componentes de acuerdo con la presente invención está exenta de agentes de soplado.

De acuerdo con la presente invención, se pueden obtener composiciones que tienen propiedades de curado satisfactorias, es decir, las composiciones de acuerdo con la invención tienen un tiempo de gelificación corto, un tiempo máximo corto y/o una temperatura máxima elevada. En el proceso de curado de las resinas de poliéster insaturado o de vinilésteres, el tiempo de gelificación es una característica muy importante de las propiedades del curado. Además, también es importante el tiempo que transcurre desde que se alcanza el tiempo de gelificación hasta que se alcanza la temperatura máxima, así como el nivel de la temperatura máxima (una temperatura máxima

más alta generalmente resulta en un curado mejor). Además, las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden obtener con una tendencia reducida a la deriva del tiempo de gelificación.

Además, los inventores han descubierto sorprendentemente que a parte de las propiedades de curado satisfactorias, también se pueden obtener objetos curados con cantidades pequeñas de estireno residual y benzaldehído residual.

- 5 Según se utiliza en la presente, el índice de acidez de la composición de resina se determina titrimétricamente de acuerdo con la ISO 2114-2000. Según se utiliza en la presente, el peso molecular de la resina se determina utilizando cromatografía de permeación en gel de acuerdo con la ISO 13885-1.

10 La patente US-A-4524177 describe que se pueden utilizar compuestos de cobre en cantidades entre el 0,0005 y el 0,2% en peso, preferentemente entre el 0,001 y el 0,05% en peso, en función del compuesto etilénicamente insaturado que se va a polimerizar, para conseguir la estabilización básica de los compuestos etilénicamente insaturados que se van a polimerizar. Así, este documento demuestra que el cobre es un inhibidor. De forma similar, la patente GB834286 demuestra que pequeñas cantidades de una forma soluble del cobre, que se encuentran en el intervalo de 0,25 ppm a 10 ppm de cobre, mejoran las propiedades de inhibición de, entre otras, aminas aromáticas, sales de amonio cuaternario y sales de aminas. La patente US6329475 además demuestra que una amina actúa como un inhibidor para una composición de un catalizador que contenga cobre. Así, no existen indicios estas en técnicas anteriores de que se pueda lograr la aceleración con una base orgánica que contenga N seleccionada entre un compuesto amínico y/o una sal de amonio y cobre. Sin embargo, la patente WO-A-9012824 describe una composición aceleradora para el curado de resinas de poliéster insaturado que comprende un complejo de ciertas sales de metales con compuestos orgánicos que contienen nitrógeno. Preferentemente, el metal se selecciona entre 15 cobre, vanadio, litio, níquel, hierro, magnesio y cobalto. Para el cobre, se menciona una cantidad de entre 0,1 y 10 ppm. Además, de acuerdo con este documento, cantidades más altas de cobre no contribuyen adicionalmente a la actividad. Sin embargo, se ha descubierto que tales cantidades bajas de cobre no resultan en un curado eficaz, mientras que el uso del cobre en una cantidad de al menos 50 ppm en combinación con una base orgánica que contenga N puede resultar en un curado eficaz.

- 25 La resina de poliéster insaturado o la resina de viniléster, según se comprende en las composiciones de acuerdo con la presente invención, puede ser seleccionada adecuadamente entre las resinas de poliéster insaturado o las resinas de viniléster conocidas por los expertos en la técnica.

30 Los ejemplos de resinas de poliéster insaturado o de viniléster adecuadas para ser utilizadas como sistemas de resina básica en las resinas de la presente invención se subdividen en las categorías que fueron clasificadas por Malik *et al.*, citados anteriormente.

(1) Resinas orto: estas se basan 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. Habitualmente, los derivados del 1,2-propilenglicol se utilizan en combinación con un reactivo diluyente tal como el estireno.

35 (2) Resinas iso: estas se preparan a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles. Estas resinas pueden contener proporciones más elevadas de reactivo diluyente que las resinas orto.

(3) Resinas de fumaratos de bisfenol A: estas se basan en bisfenol A etoxilado y ácido fumárico.

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

40 (5) Resinas de viniléster: estas son resinas, las cuales se utilizan mayoritariamente debido a su resistencia hidrolítica y excelentes propiedades mecánicas, así como también por su baja emisión de estireno, que tienen instauraciones solamente en la posición terminal, que se introducen mediante la reacción de resinas epoxi (por ejemplo, éter diglicídico de bisfenol A, epóxidos del tipo fenol novolac o epóxidos basados en tetrabromobisfenol A) con ácido (met)acrílico. También se puede utilizar (met)acrilamida en lugar del ácido (met)acrílico.

45 Además, estas clases de resinas, también denominadas resinas dicitropentadieno (DCPD), se pueden distinguir como poliésteres insaturados. Según se utiliza en la presente, una resina de viniléster es una resina de (met)acrilato funcional. Además de las resinas de viniléster descritas por Malik *et al.*, las resinas de la clase viniléster de uretano (también denominadas resinas de metacrilato de uretano) se pueden distinguir como resinas de viniléster. Preferentemente, el viniléster utilizado en la presente invención es una resina obtenida mediante la esterificación de una resina epoxi con ácido (met)acrílico o (met)acrilamida.

50 Todas estas resinas, que se pueden utilizar adecuadamente en el contexto de la presente invención, se pueden modificar de acuerdo con métodos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, para alcanzar un índice de acidez, un índice de hidroxilo o un índice de anhídrido menor, o para volverlas más flexibles mediante la inserción de unidades flexibles en el esqueleto, etc. Las resinas de clase DCPD se obtienen ya sea mediante la modificación de cualquiera de los tipos de resina anteriores a través de una reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno, o bien se

obtienen como alternativa mediante la reacción en primer lugar de ácido maleico y dicitlopentadieno, seguida por la fabricación de la resina según se mostró anteriormente.

Naturalmente, también pueden estar presentes en las resinas otros grupos reactivos curables mediante reacción con peróxidos, por ejemplo, grupos reactivos derivados del ácido itacónico, ácido citracónico y grupos alilo, etc. En consecuencia, las resinas de poliéster insaturado o las resinas de viniléster utilizadas en la presente invención pueden contener disolventes. Los disolventes pueden ser inertes al sistema de la resina o pueden reaccionar con este durante la etapa de curado. Se prefieren particularmente los disolventes reactivos. Algunos ejemplos de disolventes reactivos adecuados son estireno, α -metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Las resinas de poliéster insaturado y las resinas de viniléster que se utilizan en el contexto de la presente invención pueden ser cualquier tipo de dichas resinas, pero preferentemente se escogen del grupo formado por resinas DCPD, resinas isoftálicas, resinas ortoftálicas y resinas de viniléster. Se han mostrado anteriormente en la especificación ejemplos más detallados de resinas que pertenecen a tales grupos de resinas. Más preferentemente, la resina es una resina de poliéster insaturado preferentemente escogida del grupo formado por resinas DCPD, resinas isoftálicas y resinas ortoftálicas.

La composición de resina de la composición de dos componentes de acuerdo con la presente invención generalmente contiene menos del 5% en peso de agua.

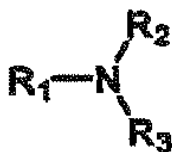
La composición de resina contiene menos de 0,01 mmol de cobalto por kg de sistema de resina primaria. Preferentemente, la composición de resina contiene menos de 0,001 mmol de Co por kg de sistema de resina primaria. Más preferentemente, la composición de resina está exenta de cobalto.

De acuerdo con la invención, el compuesto de cobre²⁺ presente en la composición de resina es preferentemente una sal o un complejo de cobre. Aún más preferentemente, el compuesto de cobre es una sal de cobre²⁺. En vista de la solubilidad del compuesto de cobre en la composición de resina, el compuesto de cobre es preferentemente un compuesto de cobre organosoluble como por ejemplo carboxilatos de cobre, acetoacetatos de cobre y cloruros de cobre. Cabe destacar que también se puede utilizar una mezcla de compuestos de cobre en lugar de un único compuesto de cobre.

El cobre está presente en la composición de resina en una cantidad de al menos 50 ppm (con relación al sistema de resina primaria) (0,8 mmol de Cu por kg de sistema de resina primaria), preferentemente en una cantidad de al menos 100 ppm de Cu. El límite superior del contenido de cobre no es muy crítico, aunque por motivos de rentabilidad naturalmente no se utilizarán concentraciones extremadamente elevadas. Generalmente, la concentración del compuesto de cobre en el sistema de resina primaria será una tal que el cobre esté presente en una cantidad inferior a 1000 ppm de Cu (con relación al sistema de resina primaria) (16 mmol de Cu por kg de sistema de resina primaria), preferentemente menor de 500 ppm de Cu.

Para la comprensión de la invención y para una evaluación adecuada de las cantidades de compuesto de cobre que deben estar presentes en la composición de resina, se sobreentiende que la expresión "sistema de resina primaria" según se utiliza en la presente significa el peso total de la resina pero excluyendo cualesquiera rellenos que puedan utilizarse cuando se aplique el sistema de resina para sus usos deseados. El sistema de resina primaria, por lo tanto, consiste en la resina de poliéster insaturado o la resina de viniléster y cualesquiera aditivos presentes en este (excepto el componente peróxido, que debe añadirse poco antes del curado) solubles en la resina, tales como aceleradores, promotores, inhibidores, agentes poco prominentes, colorantes (tintes), agentes tixotrópicos, agentes de liberación, etc., así como estireno y/o otros disolventes que puedan estar presentes habitualmente en este. La cantidad de aditivos solubles en la resina normalmente oscila entre el 1 y el 25% en peso del sistema de resina primaria; la cantidad de estireno y/u otro disolvente puede ser tan elevada como un 50% en peso del sistema de resina primaria. El sistema de resina primaria, sin embargo, explícitamente no incluye compuestos que no sean solubles en este, tales como rellenos (por ejemplo, vidrio o fibras de carbono), talco, arcilla, pigmentos sólidos (tales como, por ejemplo, dióxido de titanio (titanio blanco)), retardadores de llama, por ejemplo hidratos de óxido de aluminio, etc.

La base orgánica que contiene N de la composición de resina es un compuesto amínico que tiene la fórmula siguiente:



o bien es una sal de amonio que tiene la fórmula siguiente $R^1R^2R^3N^+H$

- donde R^1 , R^2 y R^3 pueden representar cada uno individualmente hidrógeno (H), alquilo C_1 - C_{20} , cicloalquilo C_5 - C_{20} o alquilarilo C_7 - C_{20} , donde cada uno opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de oxígeno, fósforo o azufre) y/o sustituyentes y puede haber un anillo entre R_1 y R_2 , R_2 y R_3 y/o R_1 y R_3 , el cual puede contener heteroátomos. En una realización preferida, R^1 , R^2 y R^3 pueden representar cada uno individualmente
- 5 hidrógeno (H), alquilo C_1 - C_{20} o alquilarilo C_7 - C_{20} , donde cada uno opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de oxígeno, fósforo o azufre) y/o sustituyentes.
- En una realización preferida, R^1 , R^2 y R^3 son hidrógeno. En otra realización preferida, R^1 , R^2 y R^3 pueden representar cada uno individualmente un alquilo C_1 - C_{20} . En otra realización preferida más, al menos uno de los grupos R^1 , R^2 y R^3 es un grupo alquil-O- R^4 , donde R^4 es hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{20} o un anillo está presente entre R^4 y al
- 10 menos uno de los otros grupos R. En esta realización preferida, el grupo -O- R^4 está preferentemente en la posición β con respecto al átomo de nitrógeno.
- Preferentemente, la cantidad de base orgánica que contiene N oscila entre el 0,05 y el 5% en peso, calculado en función del peso total del sistema de resina primaria. Más preferentemente, la cantidad de base orgánica que contiene N oscila entre el 0,1 y el 2% en peso; aún más preferentemente, entre el 0,25 y el 1% en peso.
- 15 En la composición de resina, la relación molar entre el cobre y la funcionalidad básica de la base oscila preferentemente entre 40:1 y 1:125, más preferentemente entre 8:1 y 1:25.
- El compuesto peróxido presente en el segundo componente de la composición de dos componentes de acuerdo con la presente invención se utiliza para la iniciación del curado de la resina y puede ser cualquier peróxido conocido por un experto que se utilice para curar resinas de poliéster insaturado o resinas de viniléster. Tales peróxidos incluyen
- 20 peróxidos orgánicos e inorgánicos, ya sean sólidos o líquidos; también se puede aplicar peróxido de hidrógeno. Algunos ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, peroxicarbonatos (de fórmula -OC(O)O-), peroxiésteres (de fórmula -C(O)OO-), diacilperóxidos (de fórmula -C(O)OOC(O)-), dialquilperóxidos (de fórmula -OO-), etc. Los peróxidos también pueden ser de naturaleza oligomérica o polimérica. Se pueden encontrar series exhaustivas de ejemplos de peróxidos adecuados, por ejemplo, en la patente US 2002/0091214-A1, párrafo [0018]. Los expertos pueden obtener información fácilmente sobre los peróxidos y las precauciones necesarias para la manipulación de peróxidos en las instrucciones suministradas por los productores de peróxidos.
- 25 Preferentemente, el peróxido se escoge del grupo de peróxidos orgánicos. Algunos ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son: hidroperóxidos alquílicos terciarios (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de *t*-butilo), otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), la clase especial de hidroperóxidos formada por el grupo de peróxidos de cetona (percetona, las cuales son el producto de adición del peróxido de hidrógeno y una cetona, tal como, por ejemplo, peróxido de cetona etil metílica y peróxido de acetilacetona), peroxiésteres o perácidos (tales como, por ejemplo, perésteres de *t*-butilo, peróxido de benzoilo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de laurilo, incluidos los (di)peroxiésteres), perésteres (tales como, por ejemplo, peróxido de éter dietílico). A menudo, los peróxidos orgánicos utilizados como agentes de curado son perésteres terciarios o hidroperóxidos terciarios, es decir, compuestos peroxi que tienen átomos de carbono terciarios unidos directamente a un grupo -
- 30 OO-acilo o -OOH. Evidentemente, en el contexto de la presente invención también se pueden utilizar mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos. Los peróxidos también pueden ser peróxidos mixtos, es decir, peróxidos que contienen dos grupos distintos cualesquiera que contienen peroxígeno en una misma molécula. En el caso que se utilice un peróxido sólido para el curado, el peróxido será preferentemente peróxido de benzoilo (BPO). En el caso que el peróxido sea un peranhídrido, la composición de resina preferentemente no contendrá una amina aromática terciaria.
- Más preferentemente, sin embargo, el peróxido es un hidroperóxido líquido. El hidroperóxido líquido, naturalmente, también puede ser una mezcla de hidroperóxidos. La manipulación de hidroperóxidos líquidos durante el curado de
- 35 las resinas para su uso final es generalmente más fácil: tienen mejores propiedades de mezcla y se disuelven más rápidamente en la resina que se va a curar.
- En particular se prefiere que el peróxido se seleccione del grupo formado por peróxidos de cetonas, una clase especial de hidroperóxidos. El peróxido más preferido en cuanto a propiedades de manipulación y factores económicos es el peróxido de cetona etil metílica (peróxido MEK, por sus siglas en inglés Methyl Ethy Ketone).
- 40 En una realización preferida de la invención, la composición de resina también contiene uno o más diluyentes reactivos. Preferentemente, la cantidad de diluyentes reactivos es de al menos el 5% en peso.
- Tales diluyentes reactivos son especialmente relevantes porque reducen la viscosidad de la resina con el fin de mejorar las propiedades de manipulación de la resina, particularmente porque se utilizan en técnicas como la inyección al vacío, etc. Sin embargo, la cantidad de tales diluyentes reactivos en la composición de resina de acuerdo con la invención no es crítica. Preferentemente, el diluyente reactivo es un metacrilato y/o estireno.
- 45 En una realización preferida adicional de la presente invención, la composición de resina también contiene uno o más inhibidores de radicales. Más preferentemente, las composiciones de resina de acuerdo con la invención contienen uno o más inhibidores de radicales que se seleccionan preferentemente del grupo formado por
- 55

compuestos fenólicos, radicales estables como el galvinoxilo y compuestos basados en N-oxilo, catecoles y/o fenotiazinas.

La cantidad de inhibidor de radicales según se utiliza en el contexto de la presente invención, puede, sin embargo, variar dentro de intervalos bastante amplios, y se puede tomar como una primera indicación del tiempo de gelificación que se desea alcanzar. Preferentemente, la cantidad de inhibidor fenólico oscila entre aproximadamente 0,001 y 35 mmol por kg de sistema de resina primaria y más preferentemente asciende hasta más de 0,01, más preferentemente más de 0,1 mmol por kg de sistema de resina primaria. El experto puede evaluar fácilmente, dependiendo del tipo de inhibidor seleccionado, qué cantidad de este conduce a unos resultados satisfactorios de acuerdo con la invención.

Algunos ejemplos adecuados de inhibidores de radicales que se pueden utilizar en las composiciones de resina de acuerdo con la invención son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol, 2,6-di-*t*-butilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometilfenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-*t*-butilfenol), 4,4'-isopropilidendifenol, 2,4-di-*t*-butilfenol, 6,6'-di-*t*-butil-2,2'-metilendi-*p*-cresol, hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-*t*-butilhidroquinona, 2,5-di-*t*-butilhidroquinona, 2,6-di-*t*-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, catecol, 4-*t*-butilcatecol, 4,6-di-*t*-butilcatecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (compuesto también denominado TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (compuesto también denominado TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxilpiperidina (compuesto también denominado 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también denominada 3-carboxi-PROXIL), hidroxilamina de N-nitrosfenil aluminio, hidroxilamina de dietilo, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualesquiera de estos compuestos.

De forma favorable, la cantidad de inhibidor de radicales en la composición de resina de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo que oscila entre el 0,0001 y el 10% en peso, calculado en función del peso total del sistema de resina primaria de la composición de resina. Más preferentemente, la cantidad de inhibidor de radicales en la composición de resina se encuentra en el intervalo que oscila entre el 0,001 y el 1% en peso.

La composición de dos componentes de acuerdo con la presente invención se puede aplicar a todas las aplicaciones habituales para tales tipos de resinas. En particular, se pueden utilizar de forma adecuada en aplicaciones de moldeo cerrado, pero también se pueden aplicar en aplicaciones de moldeo abierto. Para las aplicaciones de moldeo cerrado es especialmente importante que el fabricante de los productos de moldeo cerrado pueda utilizar de forma fiable la tendencia favorable (es decir, reducida) a la deriva del tiempo de gelificación de las composiciones de resina de acuerdo con la invención. Otros sectores finales en los cuales se pueden aplicar las composiciones de resina de poliéster insaturado y de resina de viniléster de acuerdo con la presente invención son también las aplicaciones marinas, el anclaje químico, la instalación de techos, la construcción, los revestimientos, tuberías y tanques, la instalación de suelos, las aspas de los molinos eólicos, etc. Esto quiere decir que las composiciones de resina de acuerdo con la invención se pueden utilizar en todos los usos conocidos de las resinas de poliéster insaturado y las resinas de viniléster.

La presente invención también se refiere adicionalmente a un proceso para curar mediante el uso de radicales una composición de dos componentes de acuerdo con la invención, el cual realiza el curado esencialmente exento de cobalto, más preferentemente en ausencia de cobalto. Esencialmente exento de cobalto significa que la concentración de cobalto en la composición de resina es menor de 0,01 mmol de cobalto por kg de sistema de resina primaria. Sorprendentemente, se ha descubierto que la combinación del compuesto de cobre²⁺ en una cantidad según se definió anteriormente y la base orgánica que contiene N según se definió anteriormente acelera el curado mediante el uso de radicales del poliéster insaturado o del viniléster con el peróxido. Preferentemente, el curado se realiza a una temperatura que se encuentre en el intervalo que oscila entre -20 y +200 °C, preferentemente en el intervalo que oscila entre -20 y +100 °C, y más preferentemente en el intervalo que oscila entre -10 y +60 °C (denominado curado en frío).

La presente invención también se refiere adicionalmente a todos los objetos o partes estructurales tales que se obtienen durante el curado de las composiciones de resina de poliéster insaturado o de resina de viniléster. Estos objetos y partes estructurales tienen excelentes propiedades mecánicas. La presente invención también se refiere adicionalmente a una composición de resina preacelerada que se cura con un compuesto peróxido según se describió anteriormente.

La invención se demuestra a continuación con una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos quedan contemplados por el alcance de las reivindicaciones.

PARTE EXPERIMENTAL

Las resinas utilizadas para el curado son productos comercializados por DSM Composite Resins B.V., Schaffhausen, Suiza, y de forma adicional a lo dicho también se preparó específicamente una resina -en adelante denominada Resina A- en nombre de los inventores para ser utilizada en las pruebas. Los peróxidos utilizados para el curado son comercializados por Akzo Nobel Inc.

Preparación de la Resina A

5 En un reactor equipado con un refrigerante de reflujo, un dispositivo para medir la temperatura y una entrada de gas inerte, se introdujeron 184,8 g de propilenglicol (PG), 135,8 g de dietilenglicol (DEG), 216,1 g de anhídrido ftálico (PAN), 172,8 g de anhídrido maleico (MAN) y 0,075 g de 2-*t*-butilhidroquinona. La mezcla se calentó lentamente hasta que el índice de acidez alcanzó un valor inferior a 16 mg de KOH/g de resina y la viscosidad de caída de bola a 100 °C fue menor de 50 dPa·s. A continuación, se rompió el vacío con gas inerte y la mezcla se enfrió a 130 °C. A continuación, la resina sólida UP obtenida de esta forma se transfirió a una mezcla de 355 g de estireno y 0,07 g de mono-*t*-butilhidroquinona, y se disolvió a una temperatura inferior a 80 °C. La viscosidad de la resina final alcanzada a 23 °C fue de 640 mPa·s, y el contenido de materia no volátil fue del 64,5% en peso.

Monitorización del curado

15 En la mayoría de los ejemplos y ejemplos comparativos presentados a continuación se menciona que el curado se monitorizó mediante un equipo de medición del tiempo de gelificación estándar. Esto pretende significar que el tiempo de gelificación (T_{gel} o $T_{25-35\text{ °C}}$) y el tiempo máximo ($T_{m\acute{a}x}$ o $T_{25-m\acute{a}x}$) se determinaron ambos mediante medidas exotérmicas de acuerdo con el método de DIN 16945 durante el curado de la resina con los peróxidos según se indica en los ejemplos y ejemplos comparativos. Por lo tanto, el equipo utilizado fue un temporizador de gelificación Soform, con un paquete de software Peakpro y hardware de National Instruments; el baño de agua y el termostato utilizados fueron Haake W26 y Haake DL30, respectivamente.

20 Para algunos de los ejemplos y ejemplos comparativos también se calculó la deriva del tiempo de gelificación (Gtd). Esto se realizó en función de los tiempos de gelificación determinados en momentos diferentes del curado de acuerdo con la fórmula 1:

$$Gtd = (T_{25-35\text{ °C}} \text{ pasados y días} - T_{25-35\text{ °C}} \text{ después de mezclar}) / T_{25-35\text{ °C}} \text{ después de mezclar} \times 100\%$$

(fórmula 1)

donde "y" indica el número de días después de la mezcla.

25 Ejemplos 1a-d y experimentos comparativos A-J

Se añadió una sal de cobre en varias cantidades a una mezcla de 90 g de resina A, 10 g de estireno y 1 g de diamina de isoforona y se curó con peróxido a 25 °C. El curado se monitorizó con el equipo de medición del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Ej	Cobre			Peróxido		Curado		
	Tipo	g	ppm	Butanox M-50 (g)	Trigonox C (g)	Tgel (min)	Tmáx (min)	temp (°C)
comp a	CuCl ₂	0,0002	1	1	1	>1200		
comp b		0,0002	1	2	0	>1200		
comp c		0,0021	10	1	1	>1200		
comp d		0,0021	10	2	0	>1200		
comp e	Naf-te-nato de Cu (8%)	0	0	1	1	>1200		
comp f		0,0012	1	1	1	>1200		
comp g		0,0012	1	2	0	>1200		
comp h		0,0125	10		2	>1200		
comp i		0,0125	10	1	1	>1200		
comp j		0,0125	10	2	0	>1200		
1a		0,0625	50	2	0	49,8	67,6	152
1b		0,125	100	2	0	20,5	30,2	170
1c		0,25	200	2	0	7,4	13,6	182
1d		0,5	400	2	0	3,1	8,3	175

30 Estos ejemplos y experimentos comparativos demuestran claramente que cuando se utilizan cantidades de cobre pequeñas de acuerdo con la patente WO-A-9012824, el curado no tiene lugar. Solamente cuando se utilizan cantidades de cobre elevadas de acuerdo con la presente invención tiene lugar un curado eficaz.

Ejemplos 2a-d

35 Se repitieron los ejemplos 1a-d con la diferencia de que se añadió un 1% de octanoato de K en PEG (15%). El curado se realizó utilizando un 2% (con relación al sistema de resina primaria) de Butanox M-50 y se registró en el equipo de medición del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 2

	Cu (g)	ppm	Tgel (min)	Tmáx (min)	temp (°C)
2a	0,0625	50	24,5	33,8	169
2b	0,125	100	7,2	12,7	182
2c	0,25	200	4,7	9,4	181
2d	0,5	400	2	6,2	178

Estos resultados indican que la eficacia del curado al utilizar cantidades elevadas de cobre se puede aumentar adicionalmente mediante la adición de una sal de potasio.

5 Ejemplos 3a-g y experimentos comparativos K y L

Las formulaciones se prepararon utilizando 0,25 g de nafenato de Cu (200 ppm), 1 g de ligando, 10 g de estireno y 90 g de resina A. Después de agitar durante 5 minutos, las formulaciones se curaron utilizando un 2 ó 3% (con relación al sistema de resina primaria) de Butanox M-50 y se monitorizaron utilizando un equipo de medición del tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

10 Tabla 3

	Ligando	M-50 (%)	Tgel (min)	Tmáx (min)	temp (°C)
3a	amoníaco	3	1,1	4	170
3b	trietilamina	2	15	26	130
3c	dimetilbenzilamina	2	56	79	109
3d	etanolamina	3	4,4	8,6	195
3e	N-metiletanolamina	3	12	19	170
3f	N,N-dimetiletanolamina	3	4,2	8,1	179
3g	N,N-dietiletanolamina	3	5,6	10,2	188
3h	N,N-dibutiletanolamina	2	9	14	160
3i	1-amino-2-propanol	2	19,6	27	162
3j	cloruro de colina	3	14	31	133
3k	morfolina	3	2,9	7,9	117
3l	N-metilmorfolina	3	17,7	34,4	124
3m	etilendiamina	3	47	78	42
3n	tetrametiletetilendiamina	3	144	187	48
Comp k	glicol	3	>1200		
Comp l	dimetilglicol	3	>1200		

Estos resultados indican que la mayoría de aminas son eficaces. Las más eficaces resultaron ser el amoníaco y las aminas con un grupo β -hidroxi o alcoxi.

Ejemplos 4a-e

- 15 Se repitieron los ejemplos 3d, 3f, 3g, 3k y 3l con la diferencia de que también se añadieron 0,008 g de *t*-butilcatecol. Los resultados del curado se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 4

Ejemplo	ligando	Tgel (min)	Tmáx (min)	temp (°C)
4a	etanolamina	9,3	14,6	191
4b	N,N-dimetiletanolamina	8,4	12,5	178
4c	N,N-dietiletanolamina	8,7	13,4	191
4d	morfolina	4,9	10,3	175
4e	N-metilmorfolina	28,9	42,2	130

- 20 Estos ejemplos, junto con los ejemplos 3d, 3f, 3g, 3k y 3l, demuestran que el curado de acuerdo con la invención se puede ajustar utilizando inhibidores de radicales.

Ejemplos 5a-l

5 Las formulaciones se prepararon utilizando 100 g de varios sistemas de resinas, 0,008 g de *t*-butilcatecol, 0,25 g de solución de naftenato de Cu y 1 g de N,N-dimetiletanolamina. El curado se realizó utilizando un 3% (con relación al sistema de resina primaria) de Butanox M-50 y se monitorizó utilizando el temporizador de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 5

	resina (g)	estireno (g)	Tgel (min)	Tmáx (min)	temp (°C)
5a	A (90)	10	7,3	11,3	177
5b	Palatal P69-02 (90)	10	25,2	32	165
5c	Palatal P 4-01 (90)	10	57,1	72	113
5d	Palatal P 6-01 (90)	10	18,6	24	153
5e	Daron XP-45-A-2		12,7	20	162
5f	Synolite 8388-N-1		52,4	71	125

Se repitieron los mismos experimentos, pero sin utilizar *t*-butilcatecol y utilizando morfolina en lugar de N,N-dimetiletanolamina. Los resultados se muestran a continuación.

10 Tabla 6

	resina (g)	estireno (g)	Tgel (min)	Tmáx (min)	temp (°C)
5g	A (90)	10	4	8	176
5h	Palatal P69-02 (90)	10	8	12	179
5i	Palatal P 4-01 (90)	10	23	33	118
5j	Palatal P 6-01 (90)	10	31	38	162
5k	Daron XP-45-A-2		16	23	145
5l	Synolite 8388-N-1		28	39	118

Estos experimentos, en los cuales se utilizaron varias aminas, ponen de manifiesto que todos los tipos de resinas insaturadas, por ejemplo, poliésteres insaturados, vinilésteres y resinas DCPD se pueden curar de acuerdo con la invención.

15 Ejemplo 6

El ejemplo 5a se repitió en una escala de 200 g. La formulación de resina se dividió en 2 porciones de 100 g cada una. La primera porción se curó 5 minutos después de la mezcla y los resultados fueron similares a los anteriores. La segunda porción se curó después de 84 días, lo que proporcionó un Tgel = 7,2 min, Tmáx = 12 min y temp máx = 171 °C. La deriva del tiempo de gelificación de esta formulación después de 84 días fue de -1%.

20 Con propósitos comparativos, el ejemplo 6 se repitió utilizando 0,4 g de naftenato de cobalto (10% en alcohol) en lugar de naftenato de cobre y dimetiletanolamina. El experimento proporcionó una deriva del tiempo de gelificación del 90% después de 84 días.

Este ejemplo pone de manifiesto que se pueden obtener resinas exentas de deriva utilizando el sistema de curado de acuerdo con la invención.

25 Ejemplo 7

30 Las formulaciones se prepararon utilizando 90 g de resina A, 10 g de estireno, 0,25 g de solución de naftenato de Cu y 1 g de N,N-dimetiletanolamina (ejemplos 7a-7e), 1 g de amoníaco (30% en agua) (ejemplos 7f-7i), 1 g de acetato de amonio (71% en agua) (ejemplos 7j-7k), respectivamente. El curado se realizó utilizando un 3% (con relación al sistema de resina primaria) de varios peróxidos y se monitorizó utilizando un temporizador de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 7

Ejemplo		Tgel (min)	Tmáx (min)	temp (°C)
7a	Trigonox 21	309	327	146
7b	Trigonox C	340	357	149
7c	Cyclonox LE 50	4,7	7,7	148
7d	Perkadox 50L	121	129	117
7e	H ₂ O ₂ , 30% en agua	4	8,4	204
7f	Butanox M-50	3	9	184
7g	Trigonox 44B	10	15	152
7h	Cyclonox LE 50	3	8	170
7i	H ₂ O ₂ , 30% en agua	252	284	123
7j	Butanox M-50	5	13	176
7k	Trigonox 44B	7	12	152

5 Estos resultados indican que se pueden utilizar varios peróxidos. Además, indican que el tipo de peróxido se puede utilizar para ajustar el curado. Es más, los resultados indican que el tiempo de gelificación se puede ajustar con la selección adecuada de peróxido y amina.

Ejemplo 8

10 Se preparó una formulación a partir de 60 g de una resina Synolite 0513-N-0 exenta de estireno, 40 g de neodecanoato de vinilo, 0,175 g de solución de naftenato de Cu (8% Cu) y 0,9 g de N,N-dimetiletanolamina. Se realizó el curado utilizando un 2% (con relación al sistema de resina primaria) de Butanox M-50, el cual proporcionó las siguientes características de curado: Tgel = 5,8 min, Tmáx = 11,5 min y temp máx = 101 °C.

Este resultado indica que las resinas exentas de estireno se pueden curar de acuerdo con la invención.

Ejemplo 9

15 Se preparó una formulación a partir de 1250 g de resina A, 125 g de estireno, 2,13 g de solución de naftenato de cobre (8% Cu) y 18,4 g de N,N-dimetiletanolamina. Después de agitar durante 5 minutos, se utilizó una porción de 100 g para medir el tiempo de gelificación, utilizando un 2% (con relación al sistema de resina primaria) de Butanox M-50: Tgel = 10,9 min, Tmáx = 16,1 min y temp máx = 157 °C.

20 De forma separada, se mezclaron 360 g de la formulación de resina con vidrio 170 Vetrotex M-123, 450 g/m². Se añadieron a esta mezcla 7,2 g de Butanox M-50 y se preparó un laminado con un grosor de capa en aumento de 2,4 y 6 hojas, respectivamente. Después de 15 minutos los laminados alcanzaron el punto de gelificación y después de 38 minutos la capa de 6 hojas alcanzó una temperatura máxima de 51 °C. El proceso de curado de los laminados se monitorizó a través de la dureza superficial y los resultados se muestran a continuación.

Tabla 8

Tiempo	Dureza (Shore D/Barcol GYZJ 934-1)		
	2 hojas	4 hojas	6 hojas
1 h	D60	D65	D75
2 h	D70	10	20
3 h	5	20	25

25 Estos resultados ponen de manifiesto que los laminados utilizados en la construcción se pueden obtener mediante el sistema de curado de acuerdo con la invención.

Ejemplo 10

30 Se prepararon moldes de 4 mm utilizando 500 g de resina A de acuerdo con las formulaciones descritas a continuación (todas las cantidades se muestran en gramos) y se realizó el curado con Butanox M-50. Los moldes de 4 mm se prepararon en un vidrio de borosilicato endurecido, que se separó con una montura EPDM de 4 mm en forma de U. Los moldes se liberaron y se postcuraron durante 24 h a 60 °C y durante 24 h a 80 °C. Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron según la ISO 527-2. La temperatura de distorsión por calor (HDT, por sus siglas en inglés Heat Distortion Temperature) se evaluó según la ISO 75-Ae. El contenido de estireno residual se evaluó por cromatografía de gases utilizando una cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID, por sus siglas en inglés Gas Chromatography with a Flame Ionization Detector), en la cual se utilizó butilbenceno como estándar interno y la cual se realizó después de extraer los objetos curados en diclorometano durante 48 h.

Tabla 9

	10a	10b	10c	10d
Resina A	500	500	500	500
Naftenato de Cu (8% Cu)	0,672	0,672	0,673	0,671
Acetato de amonio (60% en agua)	3,40			3,42
Amoníaco (28-30% en agua)		2,31		
N,N-dimetiletanolamina			4	
t-Butilcatecol				0,025
Butanox M50	5,0	5,0	5,1	4,9
HDT (°C)	70	73	70	70
Tensión (MPa)	88	75	90	86
Módulo elástico (GPa)	3,7	3,8	3,7	3,6
Elongación en el punto de rotura (%)	4,4	2,6	4,8	4,6
Estireno residual (%)	<0,1	0,06	0,14	0,09
Dureza Barcol GYZJ 934-1	44	44	45	44

Estos resultados de los moldes indican adicionalmente que el sistema de curado de acuerdo con la invención se puede utilizar en la construcción.

5 Ejemplo 11

Se añadieron cantidades de distintas bases según se indica en la tabla a continuación (todas las cantidades se muestran en gramos) a 100 gramos de Palatal P 4-01. Se evaluó la reactividad y se prepararon moldes de 2 y 4 mm. Los moldes de 2 mm se curaron mediante un moldeado abierto con la cara superior en contacto con el aire. Los moldes de 4 mm se prepararon en un vidrio de borosilicato endurecido, que se separó con una montura EPDM de 4 mm en forma de U. Después de 24 h a 20 °C, parte del material se postcuró.

Las propiedades mecánicas de los objetos curados se determinaron según la ISO 527-2. La temperatura de distorsión por calor (HDT, por sus siglas en inglés Heat Distortion Temperature) se evaluó según la ISO 75-Ae. Los contenidos de estireno y benzaldeído residuales se evaluaron por cromatografía de gases utilizando una cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID, por sus siglas en inglés Gas Chromatography with a Flame Ionization Detector), en la cual se utilizó butilbenceno como estándar interno y la cual se realizó después de extraer los objetos curados en diclorometano durante 48 h.

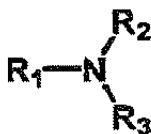
Tabla 10

	11a	11b	Comp m	Comp n
Trietanolamina	0,3647			
Dietanolamina		0,2686		
N,N-dietilacetacetamida	1	1	1	
Naftenato de Cobre Cu 8%	0,27	0,27	0,27	
p-terc-Butilcatecol (ppm)	200	200		
2-Etilhexanoato de cobalto (Co 10%)				1,5
Butanox M-50	2	2	2	2
Tiempo de gelificación (min)	36	19	93,6	6,4
Tiempo máximo (min)	43,1	24,2	123	19,2
Máximo exotérmico (°C)	115	116	90	136
Dureza Barcol, moldes 2 mm, después de 7 días, cara inferior	35	35	25	33
Dureza Barcol, moldes 2 mm, después de 7 días, cara superior	44	45	35	38
Dureza Barcol, moldes 4 mm postcurados 16 h a 40 °C	45	44	42	45
Estireno residual, moldes 4 mm postcurados 16 h a 40 °C (%)	0,34	0,465	0,535	1,2
Benzaldehído residual, moldes 4 mm postcurados 16 h a 40 °C (%)	0,003	0,003	0,005	0,07

Estos resultados indican claramente que solo se puede obtener un curado satisfactorio y eficaz, el cual se caracteriza por un tiempo de gelificación corto y una dureza Barcol elevada del objeto curado, en combinación con cantidades bajas de residuos, cuando la composición de resina contiene cobre y amina.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de dos componentes que comprende un primer componente y un segundo componente, donde el primer componente es una composición de resina que comprende una resina de poliéster insaturado o una resina de viniléster, un compuesto de cobre²⁺, al menos una base orgánica que contiene N y que se selecciona entre un compuesto amínico y/o una sal de amonio; donde el compuesto amínico tiene la fórmula siguiente:



- 10 y la sal de amonio tiene la fórmula siguiente $R^1R^2R^3N^+H$ donde R^1 , R^2 y R^3 pueden representar cada uno individualmente hidrógeno (H), alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_5-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} , donde cada uno opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de oxígeno, fósforo o azufre) y/o sustituyentes y puede haber un anillo entre R_1 y R_2 , R_2 y R_3 y/o R_1 y R_3 , el cual puede contener heteroátomos y

- 15 donde el cobre está presente en una cantidad de al menos 50 ppm (con relación al sistema de resina primaria), donde la composición de resina contiene menos de 0,01 mmol de cobalto por kg de sistema de resina primaria, la composición de resina tiene un índice de acidez que se encuentra en el intervalo de 0,001-300 mg de KOH/g de composición de resina, el peso molecular de la resina que contiene insaturaciones reactivas se encuentra en el intervalo de 500 a 200 000 g/mol; y donde el segundo componente comprende un compuesto peróxido.

2. Una composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por que el compuesto de cobre es un carboxilato de cobre o un acetoacetato de cobre.

3. Una composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que se caracteriza por que el cobre está presente en una cantidad de al menos 100 ppm (con relación al sistema de resina primaria).

- 20 4. Una composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que se caracteriza por que R^1 , R^2 y R^3 son hidrógeno.

5. Una composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que se caracteriza por que R^1 , R^2 y R^3 pueden representar cada uno individualmente un alquilo C_1-C_{20} .

- 25 6. Una composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que se caracteriza por que al menos uno de los grupos R^1 , R^2 y R^3 es un grupo alquil-O- R^4 , donde R^4 es hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} o un anillo está presente entre R^4 y al menos uno de los otros grupos R.

7. Una composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 6, que se caracteriza por que el grupo -O- R^4 se encuentra en la posición β con respecto al átomo de nitrógeno.

- 30 8. Una composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que se caracteriza por que la cantidad de base orgánica que contiene N oscila entre el 0,05 y el 5% en peso, calculado con relación al peso total del sistema de resina primaria.

9. Una composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que se caracteriza por que la relación molar entre el cobre y la funcionalidad básica de la base oscila entre 40:1 y 1:125.

- 35 10. Una composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que se caracteriza por que la composición de resina también contiene un inhibidor de radicales, que se selecciona preferentemente del grupo formado por compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles y/o fenotiazinas.

11. Partes estructurales curadas obtenidas mediante el curado de una composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

- 40 12. Un proceso para curar mediante el uso de radicales una composición de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que se caracteriza por que el curado se realiza en ausencia de cobalto.

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, que se caracteriza por que el peróxido se selecciona del grupo formado por hidroperóxidos, peréteres y percetonas, y preferentemente es peróxido de cetona etil metílica.